

## TRABAJO DE FIN DE GRADO

### Grado en Ingeniería de la Energía

# ESTUDIO Y MODELIZACIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE SOFC



## Volumen I

### Memoria – Apéndices

**Autor:** Eloi Delgado Ferrer  
**Tutor:** José López López  
**Departamento** FIS  
**Co-Directores:** Attila Husar y Maria Serra Prat  
**Convocatoria:** Junio de 2017





## RESUMEN

La transición energética hacia las energías de origen renovable ha dejado de ser una alternativa de futuro para convertirse en una necesidad básica del presente, debido a la aceleración del crecimiento de las necesidades del planeta y al agotamiento de las fuentes de energía fósil, que constituyen aún a día de hoy la principal fuente de energía de la Tierra. El empleo de energía de origen renovable implica el uso de fuentes de energía inagotables, al menos en la escala de tiempo humana, tales como la radiación solar. Sin embargo, también implica el tener que adaptarse a sus limitaciones, como su dispersión, que distingue entre zonas con más o menos potencial aprovechable; o su variabilidad temporal, que impide su aprovechamiento cuando las condiciones meteorológicas son adversas. Ante estas limitaciones, pueden plantearse dos soluciones: la elaboración de un mix energético variado, con el objetivo de tener siempre alguna fuente de energía renovable disponible; o el uso de tecnologías de almacenamiento de energía renovable, que empleen los superávits de esta para cubrir sus momentos de déficit.

El presente trabajo contempla la segunda solución propuesta, centrándose en el análisis de un dispositivo capaz de convertir la energía química contenida en el hidrógeno en electricidad, conocido como pila de combustible. Si bien es cierto que una pila de combustible no es un dispositivo de almacenamiento de energía, como sí lo serían las baterías, permite la conversión de un combustible, como el hidrógeno, que puede ser almacenado, en electricidad. El análisis de su funcionamiento y la elaboración de un modelo de parámetros concentrados en *Simulink* que sea capaz de reproducir el comportamiento de una pila de combustible tipo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) centrarán el desarrollo de este trabajo, sin dejar de lado al resto de tecnologías de pilas de combustible existentes, ni al hidrógeno, que más allá de hacer de catalizador entre el almacenamiento energético y la obtención de electricidad, podría jugar un papel aún más importante como vector energético.

**Palabras Clave:** Energía Renovable, Pila de Combustible, SOFC, Hidrógeno, Simulink, Modelo de Parámetros Concentrados.

## RESUM

La transició energètica cap a les energies d'origen renovable ha deixat de ser una alternativa de futur per a convertir-se en una necessitat bàsica del present, degut a l'acceleració del creixement de les necessitats del planeta y a l'esgotament de les fonts d'energia fòssil, que constitueixen encara avui dia la principal font d'energia de la Terra. La utilització d'energia d'origen renovable implica l'ús de fonts d'energia inesgotables, almenys en l'escala de temps humana, tals com la radiació solar. Tot i així, també implica haver d'adaptar-se a les seves limitacions, com la seva dispersió, que fa distingir entre zones amb més o menys potencial aprofitable; o la seva variabilitat temporal, que impedeix el seu aprofitament quan les condicions meteorològiques hi són adverses. Davant d'aquestes limitacions, es poden plantejar dues solucions: l'elaboració d'un mix energètic variat, amb l'objectiu de tenir sempre alguna font d'energia renovable disponible; o la utilització de tecnologies d'emmagatzematge d'energia renovable, que facin servir els superàvits d'aquesta per a cobrir els seus moments de dèficit.

El present treball contempla la segona solució proposada, centrant-se en l'anàlisi d'un dispositiu capaç de convertir l'energia química continguda a l'hidrogen en electricitat, conegut com a pila de combustible. Si bé és cert que una pila de combustible no es un dispositiu d'emmagatzematge d'energia, com si que ho serien les bateries, aquest permet la conversió d'un combustible, com l'hidrogen, que pot ésser emmagatzemat, en electricitat. L'anàlisi del seu funcionament y l'elaboració d'un model de paràmetres concentrats amb *Simulink* que sigui capaç de reproduir el comportament d'una pila de combustible del tipus SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) centraran el desenvolupament d'aquest treball, sense deixar de banda a la resta de tecnologies de piles de combustible existents, ni a l'hidrogen, que més enllà de fer de catalitzador entre l'emmagatzematge energètic y l'obtenció d'electricitat, podria jugar un paper encara més important com a vector energètic.

**Paraules Clau:** Energia Renovable, Pila de Combustible, SOFC, Hidrogen, Simulink, Model de Paràmetres Concentrats.

## ABSTRACT

The energy transition towards renewable energy sources has stopped being a future alternative to become a basic necessity of the present, due to the acceleration in the growth of the planet needs and the exhaustion of fossil energy sources, which constitute as of today the main Earth's source of energy. The usage of renewable energy sources implies the use of inexhaustible energy sources, at least on the human time scale, such as solar radiation. Nevertheless, this usage also implies an adaptation to its limitations, as its dispersion, which distinguishes between higher and lower usable potential areas; or its temporal variability, which prevents their exploitation when adverse climate conditions. Due to this limitations, two possible solutions can be contemplated: the development of a varied energy mix, to ensure the availability of at least one renewable energy source; or the use of renewable energy storage technologies, which store the surpluses of energy so as to cover its shortages.

This work contemplates the latter solution, focusing on the analysis of a device capable of converting the chemical energy contained in hydrogen into electricity, known as fuel cell. Even though a fuel cell is not considered an energy storage device, such as batteries, this appliance allows the conversion of a fuel, hydrogen, which can be stored, into electricity. The analysis of its operation and the elaboration of a *Simulink* lumped parameters model capable of reproducing the behaviour of a SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) will be the main aims of this project, without neglecting nor the other fuel cell types nor the hydrogen, which beyond being a kind of catalyst between energy storage and electricity, could play a bigger role as an energy vector.

**Keywords:** Renewable Energy, Fuel Cell, SOFC, Hydrogen, Simulink, Lumped Parameters Model.



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, dar las gracias a mi tutor en este proyecto, José López, que estableció el nexo con el *Institut de Robòtica i Informàtica Industrial*, recomenándome para formar parte del proyecto *REFER*.

En segundo lugar, agradecer el apoyo por parte de los codirectores en el *IRI*, Maria Serra y Attila Husar, que siempre han buscado y encontrado tiempo para reunirnos y seguir avanzando con el modelo hasta el día de hoy.

Finalmente, agradecer al compañero Alejandro Cifuentes las horas pasadas enfrente de *Simulink* ajustando los controladores del sistema, dándome así el empujón final que necesitaba para cerrar mi proyecto. Le deseo mucha suerte con el proyecto del electrolizador.





## **INDICE GENERAL**

<b>PREFACIO .....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>11</b>
<b>BLOQUE I:</b>	
<b>ESTADO DEL ARTE Y ESTUDIO DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE .....</b>	<b>13</b>
1.- PRINCIPIOS BÁSICOS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE .....	15
2.- TIPOS Y APLICACIONES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE .....	28
3.- EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO.....	41
4.- COMPORTAMIENTO IDEAL DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE.....	54
5.- COMPORTAMIENTO REAL DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE .....	63
<b>BLOQUE II:</b>	
<b>MODELIZACIÓN DE UNA PILA SOFC .....</b>	<b>75</b>
1.- REFER Y EL PROGRAMA RIS3CAT .....	77
2.- EVOLUCIÓN DEL MODELO ELECTROQUÍMICO DESARROLLADO .....	78
3.- MODELO ELECTROQUÍMICO DEFINITIVO Y AJUSTE DE PARÁMETROS ..	89
4.- GESTIÓN TÉRMICA DE LA PILA SOFC .....	122
5.- SIMULACIÓN DEL MODELO CONJUNTO .....	135
<b>ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL .....</b>	<b>147</b>
<b>PRESUPUESTO .....</b>	<b>151</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>153</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>155</b>
<b>APÉNDICES .....</b>	<b>159</b>



# PREFACIO

---

## Origen del trabajo

El origen de este trabajo recae en la voluntad de su autor de participar en un proyecto de investigación, con el fin de que su esfuerzo contribuya al desarrollo de un estudio existente, dando significado al sacrificio realizado.

La voluntad del autor se cruza en el camino del *IRI (Institut de Robòtica i Informàtica Industrial)*, centro común de investigación de la *Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)* y el *Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)*, donde se le plantea la posibilidad de realizar el modelado de una pila de combustible tipo SOFC, en el marco del proyecto *REFER (Reducció energètica i flexibilitat en edificis en rehabilitació)*.

## Motivación

La motivación de este proyecto nace de la exigencia de la Comisión Europea de que los estados y regiones miembros de la Unión Europea elaboren estrategias para la especialización inteligente (*Research Innovation Strategies for Smart Specialisation, RIS3*) entre los años 2014 y 2020. Para cumplir con estas exigencias, la Generalitat de Catalunya crea el programa *RIS3CAT*, donde engloba, en diferentes áreas y fases de actuación, múltiples proyectos, como el *REFER*. Dentro del proyecto *REFER* se incluye una partida para la investigación en pilas de combustible del tipo SOFC, área en la que participan los centros de investigación *IRI* e *IREC (Institut de Recerca en Energia de Catalunya)* y dos empresas encargadas de la fabricación de los componentes de la pila, *FAE* y *AMES*.

A parte de la motivación ante la exigencia de la Comisión Europea, existe también la motivación personal del propio autor del trabajo, hacia la investigación y desarrollo de nuevos métodos de obtención de energía de forma renovable y de la manera más respetuosa con el medio ambiente posible. Además, adentrarse en el mundo de las pilas de combustible, ha permitido al escritor de estas líneas ampliar sus conocimientos sobre una materia que no ha podido cursar en ninguna de las asignaturas que componen su grado en ingeniería.



# INTRODUCCIÓN

---

## Objetivo del trabajo

El objetivo del presente trabajo de final de grado es el de obtener un modelo que sea capaz de reproducir el comportamiento de la pila de combustible de óxido sólido que desea construir el IREC, con el fin de poder desarrollar una solución comercial.

Este objetivo se alinea con los objetivos del proyecto *REFER*, donde los institutos IREC y IRI participan junto a las empresas FAE y AMES en la construcción de un modelo de pila de combustible del tipo SOFC capaz de abastecer las necesidades energéticas de un edificio.

## Alcance del trabajo

El alcance de este trabajo de final de grado es el de desarrollar un modelo teórico de parámetros concentrados de la pila SOFC mediante el software de programación visual *Simulink*, que sea capaz de reproducir el comportamiento electroquímico de la pila y que proporcione una solución a su gestión térmica, ya que esta deberá trabajar a altas temperaturas (más de 700°C).

El proyecto queda dividido en dos grandes bloques, un estudio del impacto ambiental y el presupuesto. En el primer bloque se lleva a cabo la introducción teórica sobre pilas de combustible e hidrógeno, necesarias para poder interpretar las acciones realizadas en el segundo bloque, donde se muestra la elaboración del modelo electroquímico de parámetros concentrados. Una vez finalizado el modelo electroquímico, se implementan una serie de controles que permiten mantener estable el funcionamiento de la pila ante unas determinadas circunstancias de trabajo.



# BLOQUE I:

## ESTADO DEL ARTE Y ESTUDIO DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

---

Este primer bloque del trabajo refleja la investigación por parte del autor del estado del arte en el que se encuentran las pilas de combustible. El bloque queda dividido en 5 apartados: Principios básicos, Tipos de pilas de combustible, El hidrógeno como vector energético, Comportamiento ideal de una pila de combustible y Comportamiento real de una pila de combustible.

En el primer apartado, se realiza un breve análisis de los principios básicos de funcionamiento de las pilas de combustible, detallando los componentes que las forman y distinguiéndolas de otros dispositivos que emplean métodos de conversión de energía semejantes, así como destacando sus virtudes frente a otros sistemas de obtención de energía útil.

Seguidamente, tal y como sugiere su título, en el segundo apartado se exponen hasta cinco tipos diferentes de pilas de combustible (PEMFC, AFC, PAFC, MCFC y SOFC), junto con sus principales aplicaciones y mostrando una comparativa final.

En el tercer apartado se profundiza en los métodos de obtención y almacenamiento del fuel utilizado en las pilas de combustible, el hidrógeno, con el fin de mostrar al lector que la tecnología del hidrógeno está más avanzada de lo que se cree.

En el cuarto apartado, se comentan los principales aspectos que se destacan dentro del considerado comportamiento ideal de una pila de combustible, como son la dependencia del voltaje que puede proporcionar la pila con respecto a la energía libre de Gibbs de la reacción química que ocurre en su interior, el efecto de la presión y las concentraciones de los gases presentes en esta reacción y la eficiencia y vida útil que puede alcanzar el dispositivo electroquímico.

Y para cerrar el primer bloque, en el quinto apartado, se define el comportamiento real de las pilas de combustible, donde deben destacarse las tres pérdidas principales consideradas en la literatura (activación, concentración y resistencia óhmica) y se añade un apartado comentando otros tipos de pérdidas, tales como los efectos de corrientes parásitas (cruces de combustible y corrientes internas). Finalmente, se realiza el balance de estas pérdidas con el voltaje ideal obtenido por la pila, hallando la ecuación que describe el voltaje útil finalmente obtenido.



## ÍNDICE BLOQUE I

### 1.- PRINCIPIOS BÁSICOS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE 15

1.1.- DEFINICIÓN, COMPONENTES Y FUNCIONAMIENTO.....	15
1.2.- DIFERENCIAS RESPECTO A OTROS DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS .....	17
1.3.- VENTAJAS RESPECTO A OTROS MEDIOS DE OBTENCIÓN DE ENERGÍA ÚTIL.....	19
1.4.- STACK Y SUS FORMAS CONSTRUCTIVAS.....	22
1.5.- BALANCE DE PLANTA .....	25

### 2.- TIPOS Y PRINCIPALES APLICACIONES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE 28

2.1.- PEMFC.....	28
2.2.- AFC .....	32
2.3.- PAFC .....	33
2.4.- MCFC.....	34
2.5.- SOFC .....	36
2.6.- COMPARATIVA ENTRE TECNOLOGÍAS .....	38

### 3.- EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO 41

3.1.- OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO.....	41
3.2.- ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.....	47

### 4.- COMPORTAMIENTO IDEAL DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE 54

4.1.- IMPORTANCIA DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS .....	54
4.2.- VOLTAJE IDEAL O REVERSIBLE .....	56
4.3.- EFECTO DE LA PRESIÓN Y LAS CONCENTRACIONES .....	58
4.4.- ESTUDIO DEL VOLTAJE DE NERNST.....	59
4.5.- EFICIENCIA .....	60
4.6.- VIDA ÚTIL.....	62

### 5.- COMPORTAMIENTO REAL DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE 63

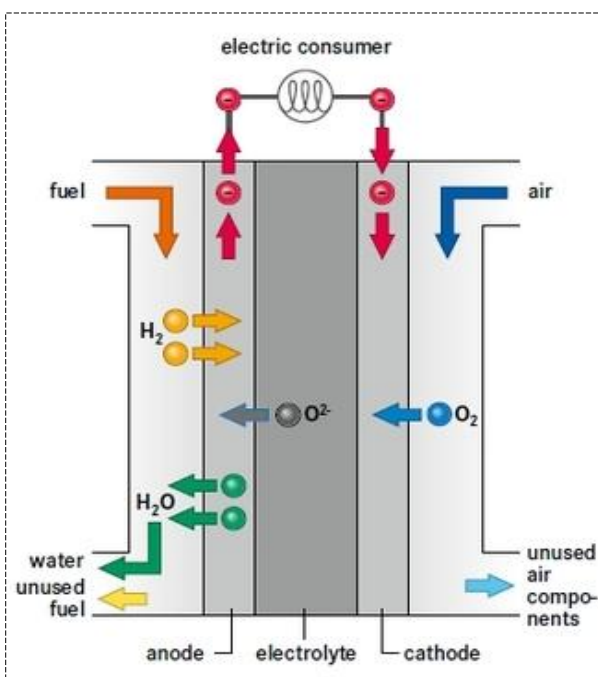
5.1.- PÉRDIDAS POR ACTIVACIÓN.....	65
5.2.- PÉRDIDAS POR CONCENTRACIÓN O DEBIDAS AL TRANSPORTE .....	68
5.3.- PÉRDIDAS ÓHMICAS.....	71
5.4.- CRUCES DE COMBUSTIBLE Y CORRIENTES INTERNAS .....	73
5.5.- BALANCE DE PÉRDIDAS .....	73

## 1.- Principios básicos de las pilas de combustible

### 1.1.- Definición, componentes y funcionamiento

Una pila, celda o célula de combustible (*fuel cell* en inglés) es un dispositivo de conversión de energía química a energía eléctrica. Este proceso es posible gracias a una reacción de reducción-oxidación<sup>1</sup> (redox), donde el flujo de intercambio de electrones es aprovechado como electricidad.

Este dispositivo electroquímico, está compuesto principalmente por un electrodo positivo (cátodo), en contacto con el agente oxidante, y un electrodo negativo (ánodo), en contacto con el agente reductor, separados por una membrana o electrolito. Este último componente tiene la función de separar los reactivos contenidos en el ánodo de aquellos contenidos en el cátodo, permitiendo únicamente el paso de iones a través suyo, es decir, átomos que hayan ganado o perdido electrones. De esta manera, se fuerza la circulación de electrones a través de un circuito externo, obteniendo electricidad en forma de corriente continua.



**Fig. I - 1.** Funcionamiento de una pila de combustible de alta temperatura [30]

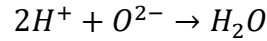
En la Figura I-1 se muestra una pila de combustible de alta temperatura, que emplea la reacción de formación del agua para generar electricidad. Al entrar en contacto con el ánodo, la molécula de  $H_2$  contenida en el fuel, cede sus dos electrones, que a través del circuito externo llegan al cátodo, juntándose con las moléculas de  $O_2$  contenidas en el aire y generando  $O^{2-}$ . Las características del electrolito de este tipo de pilas, permiten el paso del ión negativo de oxígeno, que al juntarse con el  $2H^+$  que espera en el ánodo, genera  $H_2O$  como residuo.

Esta reacción redox se basa en dos semi-reacciones, una localizada en el ánodo y otra localizada en el cátodo:

- Ánodo: 
$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
- Cátodo: 
$$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$

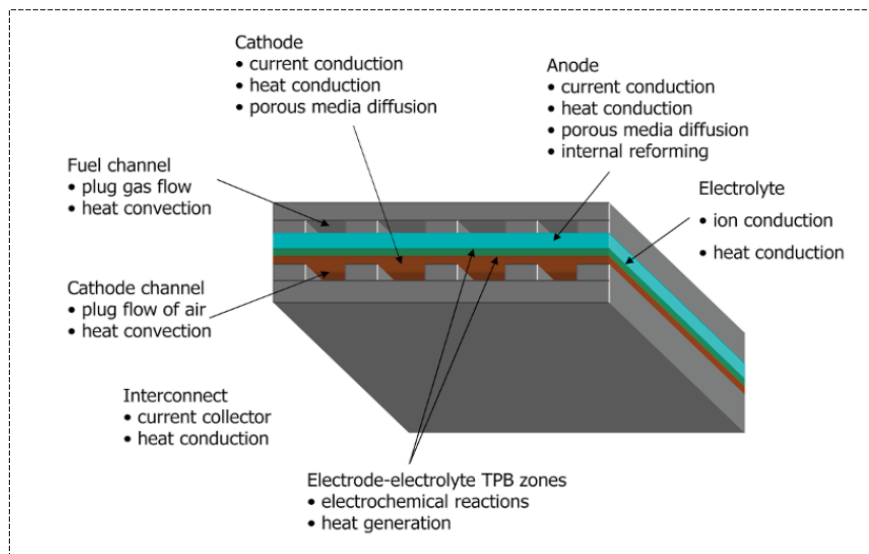
Que juntas constituyen la formación del residuo, en este caso agua:

<sup>1</sup>Una reacción de reducción-oxidación es una reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación. Para que exista esta reacción, se requiere de un elemento que ceda electrones (agente reductor), y de un elemento que capte los electrones cedidos (agente oxidante).

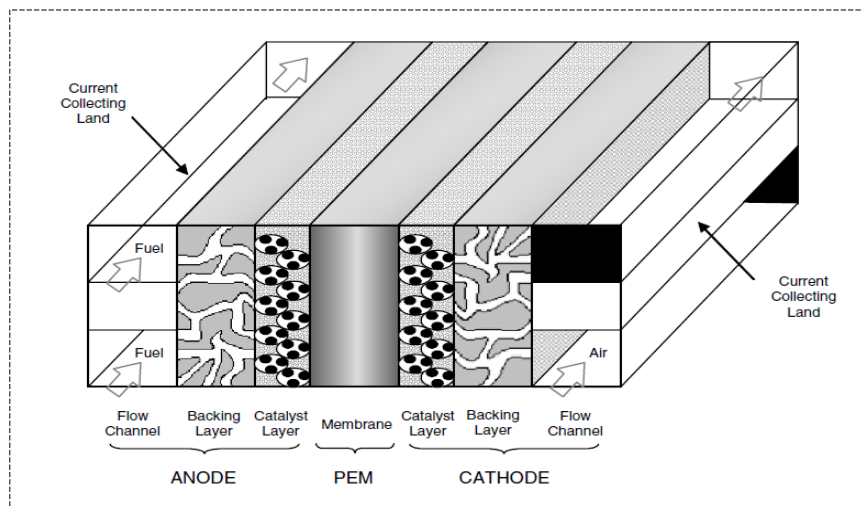


Cabe resaltar que la circulación de iones puede darse también de ánodo a cátodo, dependiendo del tipo de electrolito que se esté utilizando y de los reactivos utilizados, y por tanto las semi-reacciones pueden diferir en función del tipo de pila de combustible empleada. Estos detalles serán comentados más adelante, al distinguir entre diferentes tipos de pilas de combustible.

El sistema formado por los dos electrodos y el electrolito se conoce como *PEN* (*Positive electrode-Electrolyte-Negative Electrode*), y se trata de una simplificación de los componentes que forman la pila de combustible, ya que cada electrodo está compuesto por capas difusoras y catalizadoras, que permiten el paso de los reactivos y aceleran la reacción respectivamente. Además, estos reactivos deben transportarse a través de canales, uno para el agente reductor y otro para el agente oxidante. Las Figuras I-2 y I-3 muestran el sistema *PEN*, junto con los canales de entrada de los reactivos, realizándose en la segunda figura un detalle de los componentes que constituyen los electrodos.



**Fig. I - 2.** Esquema de una pila de combustible con geometría plana [6].



**Fig. I - 3.** Detalle del sistema PEN de una pila de combustible [1]

## 1.2.- Diferencias respecto a otros dispositivos electroquímicos

Existen otros dispositivos electroquímicos que aprovechan las reacciones redox para suministrar electricidad de forma directa, como las baterías electroquímicas. Sin embargo, existen diferencias entre éstas y las pilas de combustible. Mientras que las pilas de combustible son consideradas dispositivos de conversión de energía (*Energy Conversion Device*), y proporcionarán energía eléctrica siempre y cuando el agente oxidante y el agente reductor sean suministrados de manera continua; las baterías son consideradas dispositivos de almacenamiento de energía (*Energy Storage Device*), donde toda la energía disponible está comprendida dentro de la batería (en forma de disoluciones acuosas formadas por la reacción entre el electrodo y el electrolito), y una vez los reactivos sean consumidos, la batería dejará de proporcionar electricidad (batería descargada). Además, como puede apreciarse en la descripción de un dispositivo de almacenamiento de energía, los electrodos y electrolitos que forman las baterías son consumidos hasta agotarse<sup>2</sup>, mientras que en una pila de combustible ni los electrodos ni el electrolito reaccionan en el proceso electroquímico, sino que sirven de medio para que el oxidante y el reductor interactúen. Una batería deberá ser recargada mediante el proceso inverso a su descarga, es decir, proporcionándole electricidad al cátodo.

A continuación se efectúa un análisis más detallado en cuanto a las diferencias entre las pilas de combustible y dos tipos diferentes de baterías, semejantes a las pilas de combustible: las baterías metal-aire y las baterías de flujo redox.

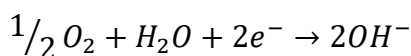
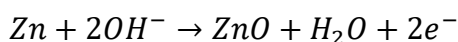
### 1.2.1.- Baterías Metal-Aire

Las baterías de metal-aire son células electroquímicas que utilizan un ánodo fabricado de metal puro y un cátodo externo de aire ambiente, por lo general con una solución acuosa de electrolito. Se utiliza la reducción del ánodo y el oxígeno del cátodo para inducir un flujo de corriente.

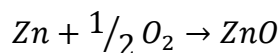
En el ánodo, el metal reacciona con una solución alcalina (electrolito) para formar un óxido o hidróxido de metal. Entonces, los electrones liberados circulan a través de un circuito externo, proporcionando electricidad, hasta llegar al cátodo, donde se juntan con el óxido de metal generado y agua.

Una de las baterías metal-aire más comunes es la de Zinc-aire. Este dispositivo cuenta con un ánodo de Zinc, que al reaccionar con el electrolito (normalmente hidróxido de potasio,  $KOH$ ), libera dos electrones y genera óxido de zinc ( $ZnO$ ) y agua ( $H_2O$ ).

En el cátodo de aire, se produce la reacción entre los dos electrones liberados en el ánodo y el agua, formando el hidróxido necesario en el ánodo.



Siendo la reacción completa la suma de las dos semi-reacciones anteriores:



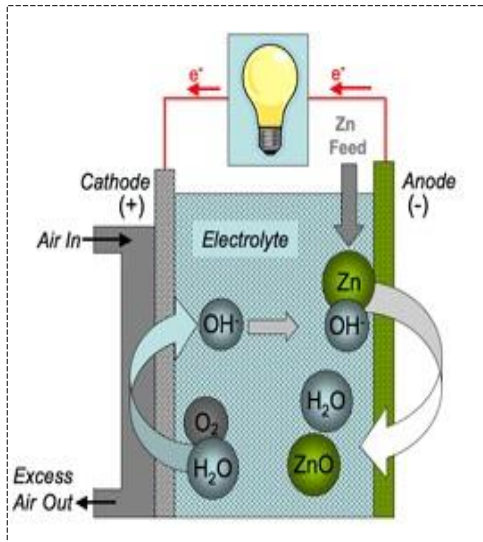


Fig. I - 4. Batería Zinc-Aire [31]

Por lo tanto, la pila dejará de proporcionar electricidad en cuanto el Zinc del ánodo se consuma. Aún así, existe la posibilidad de recargar la pila añadiendo más zinc en el ánodo, pero el electrolito deberá renovarse debido a la acumulación de óxido de zinc, que podría convertir el electrolito en una disolución saturada.

En definitiva, las baterías de metal-aire no pueden considerarse pilas de combustible, sino más bien como *baterías primarias mecánicamente recargables* [3].

### 1.2.2.- Baterías de flujo redox

En este tipo de baterías, los reactivos que forman el electrolito están almacenados en dos tanques independientes, y son bombeados hasta un punto común (celda), donde entran en contacto con los electrodos y solamente están separados por una membrana selectiva. El intercambio de iones producido en la membrana selectiva produce una reacción redox entre los dos flujos en paralelo.

A diferencia de las baterías convencionales, la capacidad de las baterías de flujo redox no depende de su tamaño o de su número de celdas, sino del tamaño de los tanques. Estas baterías resultan muy flexibles en términos de suministro de energía, ya que ésta es proporcional a la cantidad de reactivo bombeado.

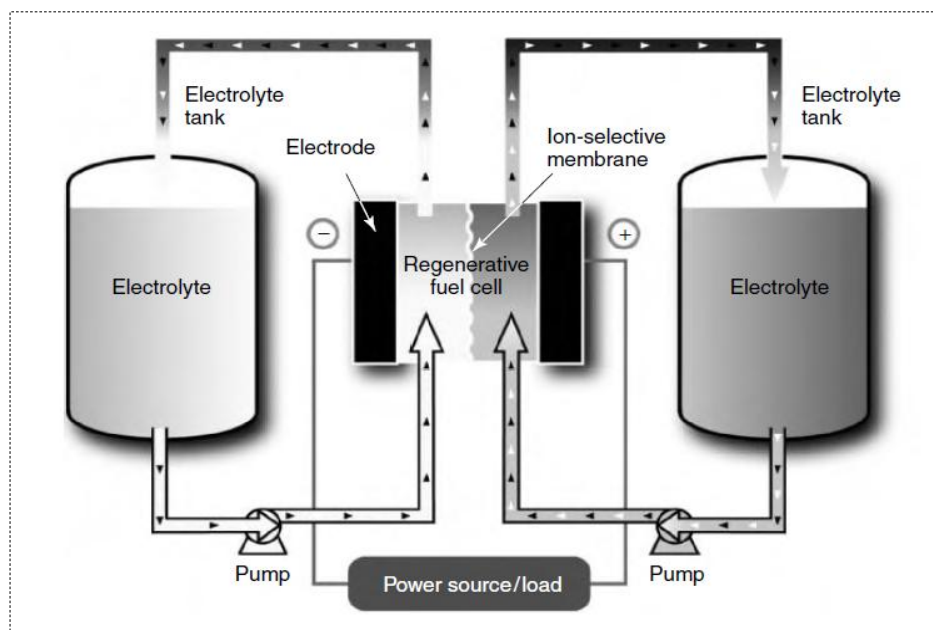


Fig. I - 5. Esquemático de funcionamiento de una pila de flujo redox [3].

Este tipo de baterías es más parecido a las pilas de combustible, ya que los electrodos no son consumidos, pero el hecho de utilizar siempre el mismo electrolito implica la

necesidad de sustituirlo cuando ya no proporcione el potencial esperado, debido al consumo de la mayoría del reactivo contenido en él. Además, los reactivos usados en el electrolito no pueden considerarse como *fuel*, tal y como pasa en las pilas de combustible con el hidrógeno. En este tipo de baterías, los pares redox más utilizados son Vanadio-Vanadio (1,2V), Zinc-Bromo (1,9V) y Bromo-Azufre (1,5V) [54].

### **1.3.- Ventajas respecto a otros medios de obtención de energía útil**

Considerando como energía útil la parte de la energía total disponible que es aprovechada para un fin concreto, en nuestra sociedad actual podemos distinguir hasta tres tipos de energías útiles diferentes: calor, motricidad y electricidad. Teniendo en cuenta que, de las tres anteriores, la electricidad es la más utilizada, la posibilidad de disponer de un dispositivo que transforme energía química a energía eléctrica sin más pasos intermedios representa una enorme ventaja en cuanto a eficiencia y simplicidad del sistema. Además resulta un método de obtención de electricidad mucho menos contaminante que los sistemas convencionales, aún obteniendo el hidrógeno de fuentes no renovables, y su composición permite una gran flexibilidad en cuanto a la obtención de la potencia deseada. Seguidamente se tratan por separado los puntos comentados anteriormente.

#### 1.3.1.- Eficiencia y simplicidad

Como podrá comprobarse en el apartado 4 de este mismo bloque, la eficiencia de una pila de combustible puede llegar a valores superiores al 60% en cuanto a generación eléctrica (y al 80% si se aprovecha el calor resultante de su funcionamiento), mientras que la obtención de electricidad de forma convencional, mediante ciclos de vapor o gas, raramente supera el 40% [11] de eficiencia (excepto en el caso de ciclos combinados, donde se puede llegar a rendimientos cercanos al 50% [11]). Esto es debido a que los ciclos termodinámicos están sujetos al rendimiento de Carnot, que determina el rendimiento ideal (máximo) en los procesos de conversión de energía térmica a mecánica.

El rendimiento de Carnot no será la eficiencia final del sistema, habrá que añadir las pérdidas debidas a los componentes que lo forman (turbinas, compresores, bombas...) y las pérdidas debidas a las transformaciones de energía primaria (combustible fósil) a energía secundaria (gasolina, gasóleo...), mediante el empleo de procesos como el refinado o el reformado.

En cuanto a los métodos empleados para obtener electricidad, resulta fácilmente observable como un sistema con pilas de combustible resulta más simple que las conocidas centrales térmicas o de ciclo combinado. Aunque la pila no lo sea todo, y se requieran de más dispositivos para hacer funcionar el sistema (compresores, deshumidificadores, reformadores, refrigeración...), tratados en el apartado 1.5 de este bloque, una central térmica clásica requiere de al menos un circuito de agua cerrado, donde el agua líquida, impulsada por una bomba, experimentará un cambio de fase y de sus características, para pasar a alta presión por la turbina, que proporcionará la energía cinética necesaria en el generador para inducir electricidad. Como se puede observar, y sin contar con el sistema de refrigeración (torre), este tipo de centrales requieren de grandes instalaciones.

Además, y acorde al tema de la eficiencia, en una central térmica clásica se experimentan hasta 4 transformaciones de energía: de química a térmica en la caldera, de térmica a potencial (incremento de la presión) en el intercambiador de calor, de potencial a cinética en la turbina, y de cinética a eléctrica en el generador. Mientras que en las pilas de combustible solo existe la transformación químico-eléctrica. Este único proceso de conversión, permite también reducir las partes móviles de las instalaciones, que contribuyen significativamente a aumentar la vida útil y seguridad del sistema [3].

Por lo tanto, la tecnología de las pilas de combustible se presenta como una alternativa real ante las centrales convencionales y como un método renovable de obtención de electricidad, superado en rendimiento únicamente por las energías hidroeléctrica y marina [11].

En la Tabla I-1 se pueden consultar las eficiencias de los tres principales recursos fósiles utilizados para la obtención de energía térmica, motriz y eléctrica. En la tabla se detallan los procesos que se llevan a cabo antes de la obtención de la energía útil deseada, aportando su rendimiento (en rojo) en tanto por ciento. Al empezar con un valor base de 100 MJ, la energía restante al final de los procesos de transformación será equivalente al rendimiento global del proceso (en tanto por ciento).

### 1.3.2.- Emisiones bajas o nulas

En el caso ideal, el uso de una reacción de reducción-oxidación entre hidrógeno y oxígeno, que genera agua, resulta en una emisión nula de gases contaminantes. En la práctica, los sistemas de obtención de hidrógeno más empleados requieren del uso de combustibles fósiles o biocombustibles, como se discutirá en el apartado 3 de este bloque. Además existen tipos de pilas de combustible que aceptan la entrada de compuestos como el metano ( $CH_4$ ) o gas de síntesis ( $H_2 + CO$ ), que al reaccionar con el oxígeno liberan gases contaminantes, como el dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Ver apartado dos de este bloque.

Aún así, el uso de combustibles fósiles para la obtención de hidrógeno, y la posterior obtención de electricidad, describe un itinerario energético más eficiente que la combustión de los propios combustibles fósiles, y por lo tanto, para obtener una misma cantidad de energía, el uso de una pila de combustible supondría una menor emisión de gases contaminantes [9].

### 1.3.3.- Flexibilidad y silencio

Por último, al tratarse de dispositivos electroquímicos que pueden asociarse en serie o en paralelo, tal y como se verá en el siguiente sub-apartado (1.4), pueden diseñarse pilas de combustible de diferentes medidas y densidades energéticas, que se adapten a cualquier tipo de aplicación, desde pequeños dispositivos electrónicos hasta grandes plantas generadoras de electricidad, sin perder por ello eficiencia.

Además, la ausencia de componentes con partes móviles permite su funcionamiento de forma silenciosa, aspecto valorado muy positivamente en aplicaciones móviles, como coches o *smartphones*, y en la generación de energía a nivel doméstico.

COMBUSTIBLE	ENERGÍA PRIMARIA (MJ)	TRANSFORMACIÓN	ENERGÍA SECUNDARIA (MJ)	COMBUSTIÓN	ENERGÍA TÉRMICA (MJ)	TRANSFORMACIÓN TERMODINÁMICA	ENERGÍA MOTRIZ (MJ)	GENERACIÓN ELÉCTRICA	ENERGÍA ELÉCTRICA (MJ)
Carbón	100	Coquefacción (80%)	80	En caldera (80%)	64				
Petróleo	100	A gasóleo (86%)	86	En caldera (90%)	77,4				
Gas Natural	100	Refinación (84%)	84	En caldera (90%)	75,6				
Petróleo	100	A gasolina (87%)	87	Motor de Combustión, Ciclo Otto (22%)			19,14		
Petróleo	100	A gasóleo (86%)	86	Motor de Combustión, Ciclo Diésel (25%)			21,5		
Carbón	100	Coquefacción (80%)	80	En caldera (80%)	64	Turbinaje (48%)	30,72	Generador (90%)	27,65
Petróleo	100	A gasóleo (86%)	86	En caldera (90%)	77,4	Turbinaje (48%)	37,15	Generador (90%)	33,44
Gas Natural	100	Refinación (84%)	84	En caldera (90%)	75,6	Turbinaje (48%)	36,29	Generador (90%)	32,66
Gas Natural	100	Refinación (84%)	84	Ciclo Combinado (60%)			50,4	Generador (90%)	45,36

**Tabla I - 1.** Principales procesos y eficiencia para la transformación de la energía primaria (combustibles fósiles) en energía útil. Adaptado de [11].



No sería justo hablar solamente de las ventajas de las pilas de combustible, dejando de lado sus inconvenientes. En futuros apartados, junto con la explicación de los diferentes tipos de pilas (2) y la obtención y almacenamiento de hidrógeno (3), irán surgiendo estos matices, que hacen que a día de hoy esta tecnología no esté más madura.

#### **1.4.- Stack y sus formas constructivas**

En el año 1839, el abogado y científico amateur Sir William Robert Grove (1811-1896) descubrió, mediante el empleo de dos electrodos de platino sumergidos en una disolución de agua y ácido sulfúrico, que con el paso de corriente se podía descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno (electrólisis) [2]. Siguiendo con sus experimentos, se dio cuenta de que la reacción inversa era posible, devolviendo parte de la energía eléctrica empleada para separar la molécula de agua.

En el experimento de Grove, los corrientes eléctricos obtenidos al realizar la electrólisis inversa resultaron ser muy pequeños, debido a la poca área de contacto entre los reactivos, el electrodo (barras de platino) y el electrolito ( $H_2O + H_2SO_4$ ), y la larga distancia entre los electrodos, que reducía la energía obtenida a causa de las pérdidas óhmicas.

Con el fin de superar estos problemas, las pilas de combustible modernas han adoptado formas como la de la Figura I-2, con el uso de electrodos planos y porosos, y una capa muy fina de electrolito entre ellos, con el fin de facilitar la transmisión iónica y reducir el tamaño de la celda, y así las pérdidas óhmicas.

Aún así, por razones que se explican más adelante, el voltaje que proporciona una celda de combustible a valores útiles de corriente es bajo, menor a 1 V. Por lo tanto, con el fin de incrementar el voltaje obtenido del sistema, se opta por conectar en serie diversas celdas<sup>2</sup>. Este conjunto de celdas en serie es denominado *stack*.

La forma mostrada en la Figura I-2 (geometría plana) no es la única empleada para apilar pilas de combustible, existen también geometrías tubulares. A continuación se comentan con más detalle estos dos tipos de geometrías posibles.

##### 1.4.1.- Geometría plana

Este tipo de geometría se caracteriza por el uso de las llamadas placas bipolares (*bipolar plate*), que consiste en usar una misma placa que sirva de cátodo para una celda y de ánodo para la celda contigua. De esta manera es posible reducir considerablemente el tamaño final de la pila de combustible, así como el recorrido que debe realizar la corriente eléctrica, minimizando las pérdidas.

Estas placas, que sirven de interconexión entre las diferentes celdas que forman la pila, disponen de canales por los cuales entra el aire u oxígeno, por el lado del cátodo, y el hidrógeno o fuel, por el lado del ánodo, siempre debidamente sellados para impedir la

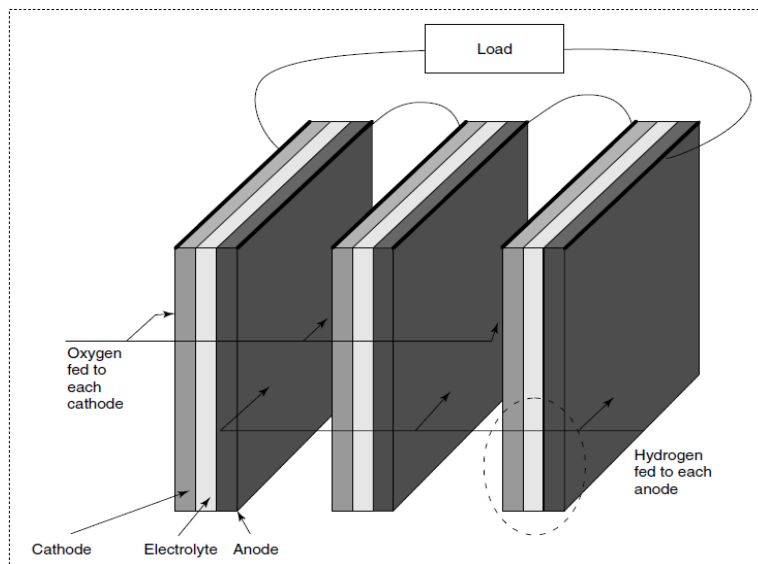
---

<sup>2</sup>Otra posibilidad para aumentar el voltaje resultante de la pila de combustible sería usar un convertidor DC/DC. Sin embargo, este método permite subidas de voltaje limitadas y supone mayores pérdidas debido a los componentes electrónicos que contiene el troceador.

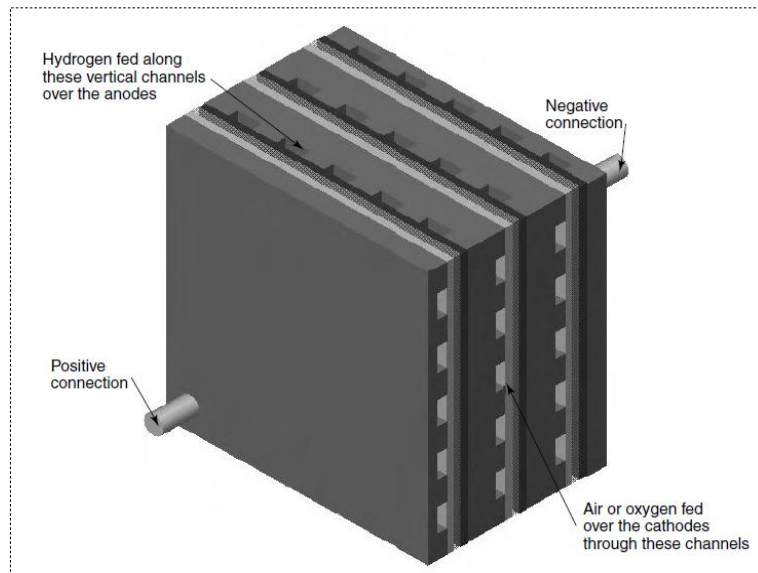
mezcla de los reactivos. Además, debido a su función de interconexión, están hechas de materiales como grafito o acero inoxidable [3].

El diseño de las placas bipolares debe hacerse acorde a unas condiciones determinadas. Hay que tener en cuenta que si se prima la transmisión de corriente eléctrica, las placas deberían hacerse lo más grandes y estrechas posibles, sin embargo esto significaría que el recorrido del flujo de los reactivos sería mayor y que estos lo harían por canales muy estrechos, y por lo tanto sufrirían importantes pérdidas de carga. Tener en cuenta todos estos aspectos puede hacer del diseño y construcción de la placa una tarea compleja y costosa económicamente.

A continuación, en la Figura I-6, pueden verse tres celdas de una pila de combustible conectadas en serie sin el uso de placas bipolares, mientras que en la Figura I-7 se presenta la misma situación haciendo uso de dichos elementos.



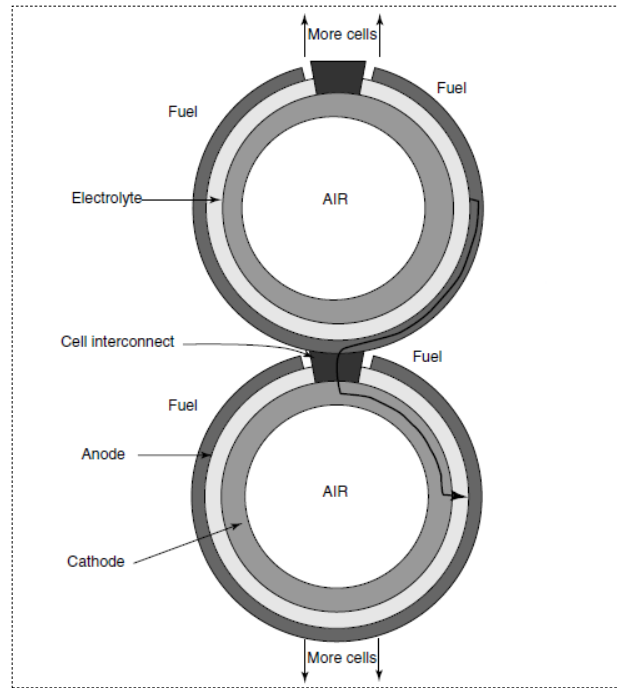
**Fig. I - 6.** Conexión en serie de tres celdas de combustible [3].



**Fig. I - 7.** Conexión en serie de tres celdas de combustible mediante el uso de placas bipolares [3].

#### 1.4.2.- Geometría tubular

En este tipo de diseño, los componentes que integran el sistema *PEN* de la pila tienen forma tubular en vez de plana. En conjunto, forman una especie de tubería, vacía en su interior, con diferentes capas. Normalmente, como puede verse en la Figura I-8, el cátodo constituye la capa interna, permitiendo al aire circular por dentro del tubo, mientras que el ánodo constituye la capa externa, que está en contacto con el fuel.



**Fig. I - 8.** Pila de combustible de geometría tubular. La flecha indica el recorrido de los electrones al ser conectada en serie cada celda de la pila [3].

Las pilas de combustible con geometría tubular presentan ventajas en cuanto al sellado de sus componentes, ya que la entrada de los reactivos se realiza solo por un punto. Para entender este concepto, uno puede imaginarse cada tubo de la pila de combustible como una probeta, en la cual el aire es introducido por un tubo centrado, que lo deposita en su fondo, y al dejarlo libre, fluye en sentido contrario a su introducción, entrando en contacto con el cátodo. De esta manera, el calor producido por las reacciones que se llevan a cabo en la pila sirve para precalentar el aire que está fluyendo por el tubo, y que aún no ha entrado en contacto con el cátodo. Este proceso, permite que el sellado de los componentes empleados para introducir aire a la pila no requiera resistencia a altas temperaturas, ya que el aire es calentado después de su entrada en el tubo.

La principal desventaja de esta forma constructiva es la dificultad en alcanzar altas densidades de potencia y el largo recorrido que debe realizar el corriente eléctrico a través de los tubos (ver Figura I-8). Para disminuir el efecto de estas adversidades se opta por conectar en serie un gran número de tubos. De esta manera no solo se consigue paliar las bajas densidades energéticas de que ofrece el sistema, sino que también se reduce el recorrido del corriente eléctrico, ya que al tener múltiples tubos conectados en serie, le permitirá encontrar el camino más corto hasta llegar a la carga.

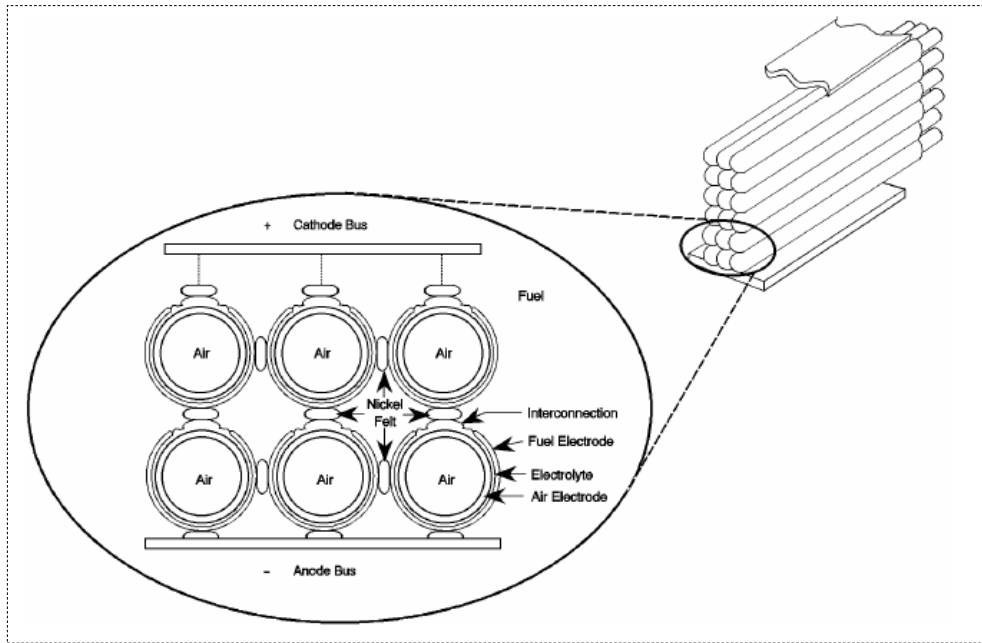


Fig. I - 9. Agrupación de pilas de combustible de geometría tubular [1].

### 1.5.- Balance de planta

Además de la propia pila de combustible, un sistema de conversión de energía química a eléctrica requiere de otros sub-sistemas para su correcto funcionamiento. El conjunto de estos sub-sistemas se conoce como *Balance of Plant* (balance de planta), y junto con el *stack* o conjunto de celdas de combustible, forman el sistema de la pila de combustible.

Los componentes del balance de planta dependen del tipo de pila de combustible empleado, del fuel utilizado y del uso que se le dará a la electricidad obtenida del sistema. Sin embargo, la mayoría de los sistemas de pilas de combustible contienen los componentes y procesos descritos a continuación.

#### 1.5.1.- Preparación del fuel

Excepto en aquellos sistemas que utilicen hidrógeno puro, el fuel que entra a la celda de combustible debe ser previamente preparado. Este proceso puede incluir la obtención de hidrógeno a partir de otras sustancias, como combustibles fósiles u otros hidruros (metano, amoníaco...), o bien la eliminación de sus impurezas, que podrían envenenar los componentes del sistema *PEN*. Dependiendo del tipo de pila de combustible empleada, sus electrodos y electrolito ofrecerán diferentes resistencias frente a determinadas especies que puedan ser encontradas en el fuel (o en el aire), y deberá aplicarse un proceso de eliminación de impurezas acorde a sus necesidades. Además, el fuel deberá llegar en unas condiciones de flujo y presión adecuadas al ánodo de la pila, por lo que deberá emplearse un sistema de compresores o eyectores, dependiendo de las características y necesidades de la pila.

Los procesos de obtención de hidrógeno y eliminación de impurezas son discutidos más ampliamente en el tercer apartado de este primer bloque.

### 1.5.2.- Suministro de aire

Tal y como ocurre con el fuel, el aire también debe ser llevado a su lugar correspondiente dentro de la pila de combustible. El suministro de aire al cátodo de la pila se realiza con compresores o sopladores (*blowers*), dependiendo del tamaño del *stack* o conjunto de celdas, que determinará la presión necesaria para que el aire llegue a todos los cátodos en condiciones óptimas.

### 1.5.3.- Refrigeración y control de temperatura

Debido a que la reacción producida en las pilas de combustible es exotérmica, estos sistemas requieren de un control de temperatura con el fin de no sobrepasar los niveles que los componentes de la pila pueden soportar. Además, en el caso de las pilas de combustible de alta temperatura, también es necesario un sistema de control que proporcione un nivel de temperatura adecuado con el fin de que sus componentes se comporten de manera óptima para que la pila esté lista para funcionar (por ejemplo para obtener una buena conductividad iónica en el electrolito).

Estos sistemas de control pueden estar formados por termostatos, que activen un seguido de ventiladores o *blowers*, que no solamente proporcionarán la presión necesaria al aire que entra a la pila, sino que servirán de sistema de refrigeración en caso de exceder la temperatura máxima de operación.

### 1.5.4.- Administración del agua

El agua resultante de la reacción redox que ocurre en el interior de la pila debe ser evacuada, a fin de no acumularse y entorpecer el proceso de obtención de electricidad.

El método de administración del agua dependerá en gran medida del tipo de pila de combustible empleado. Mientras que en los sistemas con pilas que operan a altas temperaturas deberán lidiar con la evacuación del agua en estado gaseoso, aquellos con pilas que trabajen a temperaturas inferiores podrán utilizar el agua restante para humedecer la membrana de intercambio de protones (pilas tipo PEMFC), y así evitar su deshidratación.

### 1.5.5.- Acondicionamiento de la energía obtenida

La energía eléctrica obtenida de las pilas de combustible puede no presentar la naturaleza (corriente continua) o la magnitud (voltaje pequeño) que requiere la carga a la cual se le suministrará tal energía. Además, debido a cambios en la intensidad demandada a la pila o bien por una fluctuación de los flujos de reactivo, el voltaje obtenido puede padecer pequeñas oscilaciones. Con el fin de minimizar los efectos de estos inconvenientes, se emplean diferentes convertidores de potencia.

Si la carga a la que hay que alimentar consume corriente continua, un convertidor DC/DC permitirá obtener el voltaje de forma constante, sin fluctuaciones, y adaptar su nivel a uno óptimo para el consumo de la carga (ej. 24V). En el caso de grandes variaciones en la demanda, como el uso en vehículos, los sistemas de pilas de combustible implementan una batería antes de llegar al consumo final, con el fin de traspasarle a esta la función de la regulación de la energía eléctrica suministrada.

Sin embargo, si la carga a alimentar consume corriente alterna, se deberá incluir como mínimo un convertidor extra a los casos anteriores, ya que habrá que transformar la

corriente continua en corriente alterna mediante un convertidor DC/AC (ondulador). Adicionalmente, se podrá emplear un convertidor AC/AC (cicloconvertidor) para mejorar la calidad del corriente obtenido, mediante la eliminación de armónicos y otros ruidos no deseados que distorsionan la forma de onda sinusoidal.

El uso de los componentes anteriormente descritos representa un importante coste económico y pérdida de eficiencia. Teniendo en cuenta que el proceso de preparación del fuel cuenta con unas eficiencias de entre el 50% y el 60% [1], y que el rendimiento de la pila de combustible es similar al de preparación del fuel, la eficiencia a la salida de la misma estaría alrededor del 35%, y aplicándole las pérdidas generadas en los convertidores (88%) [1], la eficiencia global del sistema de pila de combustible sería del 30%. Obviamente estos valores dependerán del tipo de componentes empleados en la preparación del fuel y en el acondicionamiento de la energía obtenida, pero muestran a grandes rasgos la problemática que representa la obtención del hidrógeno mediante el uso de fuentes no renovables, ya que es la etapa del *balance of plant* donde existe una mayor pérdida de energía.

Además, se deberá tener en consideración que una pequeña parte de la energía eléctrica obtenida del conjunto de pilas de combustible empleados podrá ser empleada para el funcionamiento de los componentes que forman el balance de planta (compresores, ventiladores...). Por lo tanto, la energía eléctrica destinada a alimentar la carga será aún menor. Sin embargo, estas últimas pérdidas pueden ser minimizadas mediante el uso de tecnologías eficientes, como el aprovechamiento de los gases a alta temperatura emitidos por la pila para mover una turbina de gas, que a la vez esté acoplada al eje del compresor, o bien substituir este último por mecanismos que consuman menos energía, como una bomba de diafragma.

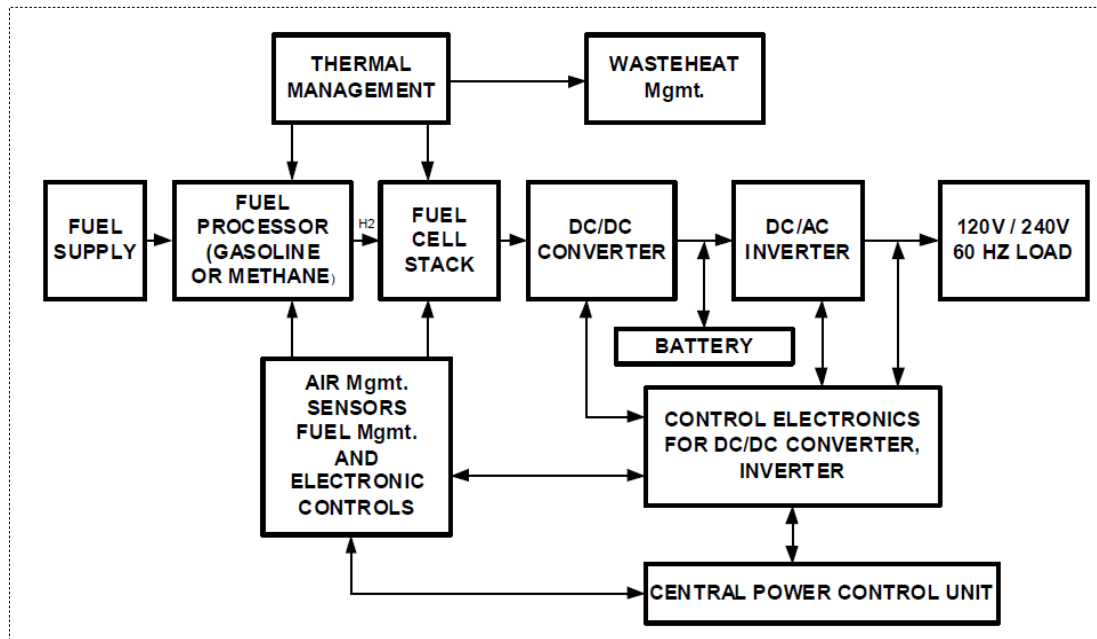


Fig. I - 10. Esquema de un sistema de pilas de combustible (*balance of plant + stack*) [1].

#### 1.5.6.- Aprovechamiento de la energía sobrante

Tal y como se ha comentado anteriormente, la reacción producida en las pilas de combustible es de carácter exotérmico. Esta energía calorífica (*Waste Heat* en la Figura I-10) puede ser aprovechada, en vez de ser liberada directamente al ambiente.

Existen principalmente dos métodos para el aprovechamiento del calor residual generado por una pila de combustible. El primero consistiría en el aprovechamiento de esta energía a pequeña escala, para la calefacción de hogares o coches, en el caso de utilizar un vehículo que emplee pilas de combustible. El segundo método consistiría en un aprovechamiento a mayor escala, mediante el uso del calor sobrante para generar vapor, que a alta presión proporcionaría energía eléctrica gracias a un grupo turbina-alternador. Como resulta lógico, esta segunda opción solo podrá ser llevada a cabo por sistemas que empleen pilas de combustible de alta temperatura.

La adición de estos componentes (intercambiadores de calor, turbinas...) al balance de planta del sistema, permiten aumentar su rendimiento global, alcanzando valores de rendimiento superiores al 50%.

## 2.- Tipos y principales aplicaciones de las pilas de combustible

A día de hoy, los diferentes tipos de pilas de combustible que se encuentran en desarrollo pueden ser clasificados de dos maneras: dependiendo de la temperatura de operación, donde se distingue entre pilas de baja temperatura (60°C a 200°C) y pilas de alta temperatura (600°C a 1000°C); y dependiendo del tipo de electrolito, donde se distingue entre pilas ácidas y pilas alcalinas.

El tipo de electrolito usado determinará en gran medida el rango de temperaturas a los que opera la pila de combustible, ya que para temperaturas por debajo de los 200°C el electrolito será de naturaleza acuosa, mientras que en el rango de las pilas de alta temperatura deberán emplearse materiales más resistentes a estas condiciones, como cerámicos. Además, el tipo de fuel utilizado dependerá del rango de temperaturas a los que opera el sistema, pudiéndose utilizar metano ( $CH_4$ ) o gases de síntesis ( $H_2O + CO$ ) en las pilas de combustible de alta temperatura, pero no en aquellas de baja temperatura, ya que el platino<sup>3</sup>, material normalmente empleado en la fabricación del catalizador situado en el ánodo, es muy sensible al monóxido de carbono, que acabaría envenenándolo.

A continuación se describen brevemente los cinco tipos de pilas de combustible existentes en desarrollo, haciendo énfasis en los materiales que las forman, las reacciones que ocurren en ellas y sus principales aplicaciones.

### 2.1.- PEMFC

#### 2.1.1.- Descripción y funcionamiento

Las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (en inglés *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*), también conocidas como pilas de combustible de electrolito polimérico (*Polymer Electrolyte Fuel Cells*, *PEFC*), se caracterizan, como su nombre indica, por tener una membrana formada por un material polimérico (normalmente fluoroetileno [3]), que permite el paso de protones de hidrógeno ( $H^+$ ).

---

<sup>3</sup>Debido a las bajas temperaturas a las que operan este tipo de pilas, la velocidad de la reacción redox es muy lenta. El platino es utilizado como catalizador en el ánodo con el fin de acelerar esta reacción.

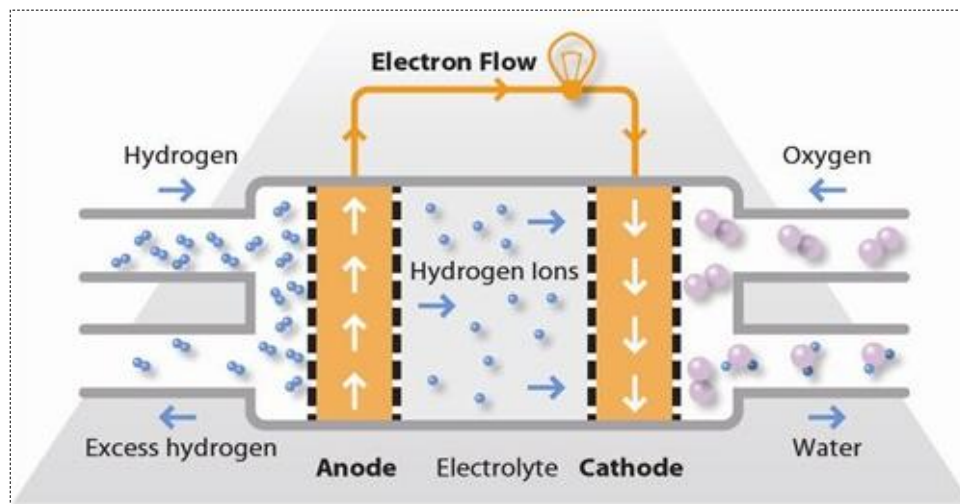
Sus electrodos están formados por carbono, dopados con platino<sup>4</sup> en una concentración de aproximadamente  $0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  [3].

La forma constructiva de este tipo de pilas de combustible es principalmente la geometría plana (agrupación en *stack*). Cada una de las celdas que forman el *stack* están formadas por la unión entre los electrodos y la membrana, conocida como *MEA* (*Membrane Electrode Assembly*), que da lugar a una unidad muy compacta y fina, de apenas un milímetro de grosor [9].

En el ánodo, el contacto entre el hidrógeno y el catalizador de platino, favorece que las moléculas de  $\text{H}_2$  se separen en dos protones ( $\text{H}^+$ ) y dos electrones ( $2e^-$ ), que seguirán caminos distintos (los iones a través de la membrana y los electrones a través del circuito externo) para volver a juntarse en el cátodo con el oxígeno ( $\text{O}_2$ ), generando agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como residuo y proporcionando corriente eléctrica por el circuito externo.

A continuación se muestran las reacciones que se llevan a cabo en una PEMFC, junto con una figura donde se muestra su funcionamiento.

- Ánodo:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$
- Cátodo:  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Global:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



**Fig. I - 11.** Funcionamiento de una PEMFC [33].

Debido a la naturaleza del electrolito, este tipo de pila opera a bajas temperaturas, entre  $60^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$  [1], lo que permite que su sellado y montaje resulte menos complejo comparado con el del resto de tipos. El agua resultante de su operación es utilizada para la humidificación de la membrana, por lo que se debe tener un estricto control en cuanto a la cantidad de agua generada por la pila y el flujo de esta que se evapora con el fin de no permitir el secado de la membrana. En la actualidad, se están empezando a investigar las pilas PEM de alta temperatura, capaces de operar a temperaturas cercanas a los  $180^\circ\text{C}$ .



### 2.1.2.- DMFC

Como ocurre en todos los tipos de pilas de combustible, uno de los principales problemas a los que se enfrenta esta tecnología es la obtención y el suministro de hidrógeno. Una solución que ofrecen las pilas *PEMFC* es la posibilidad de utilizar metanol ( $CH_3OH$ ) directamente como fuel, en vez de hidrógeno. Esta variación de la pila de combustible de membrana de intercambio de protones es conocida como *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*.

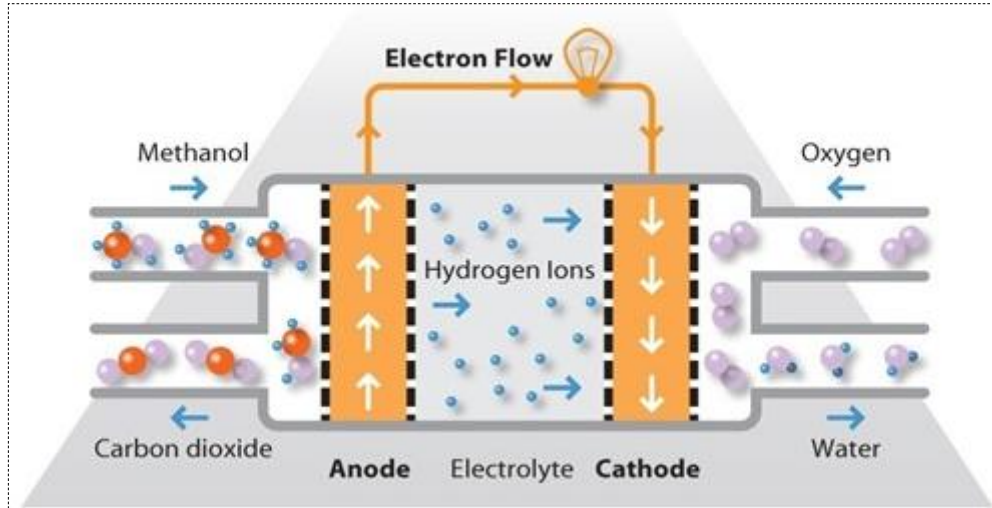


Fig. I - 12. Funcionamiento de una DMFC [33]

Las reacciones que se llevan a cabo en la pila son las siguientes:

- Ánodo:  $CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + CO_2 + 6e^-$
- Cátodo:  $\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
- Global:  $CH_3OH + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow 3H_2O + CO_2$

Su temperatura de operación es superior a la de las pilas *PEMFC*, y se sitúa entre los 60°C y 130°C [33].

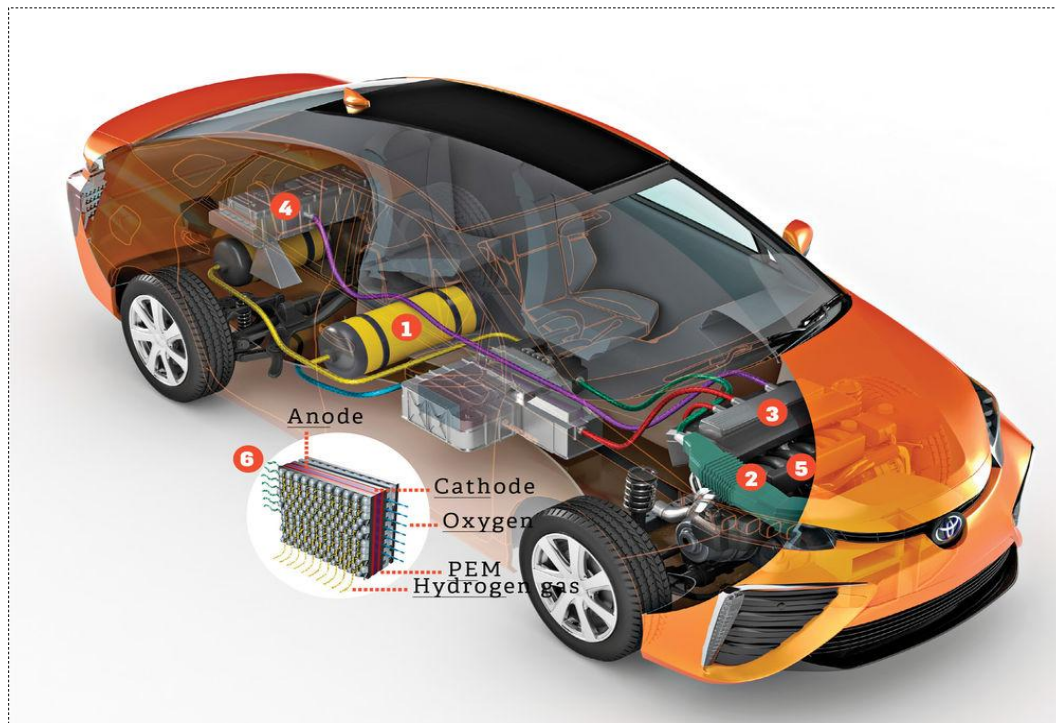
El uso del metanol ofrece un seguido de ventajas respecto al hidrógeno. Al ser líquido a presión atmosférica entre -97 y 64,7°C [9], se puede almacenar y transportar fácilmente, y resulta mucho menos peligroso de emplear que el hidrógeno que, como es descrito en el apartado 3 de esta bloque del trabajo, requiere de altas presiones para su almacenaje y transporte. Aun así, este tipo de pilas presentan el inconveniente de tener que transferir 6 electrones por cada molécula de metanol, que ralentiza el proceso y puede provocar la acumulación de especies intermedias que dificulten el acceso de nuevas moléculas de metanol. Además, el metanol posee una elevada solubilidad en el agua, por lo que tiene la tendencia de atravesar la membrana sin desprenderse de sus electrones, es decir, sin ofrecer trabajo eléctrico. Estos dos procesos disminuyen la eficiencia de las pilas DMFC y la solución adoptada pasa por utilizar disoluciones acuosas de metanol con concentraciones de entre el 2 y el 4% [9], que no permite a ese tipo de pilas alcanzar grandes potencias.

### 2.1.3.- Principales aplicaciones

Gracias a las bajas temperaturas a las que son capaces de operar las pilas PEMFC y las pilas DMFC, resultan ideales para alimentar pequeños dispositivos electrónicos, tales como móviles o ordenadores, con un consumo de entre 50 y 150W.

Existen también medios de transporte, como coches, autobuses o pequeñas lanchas, que pueden ser propulsados por este tipo de pilas. Conocidos constructores de coche, como Honda y Toyota, disponen de vehículos impulsados por pilas de combustible PEMFC, y gobiernos como el de Estados Unidos han empezado a utilizar esta tecnología en sus redes de autobuses.

Merecen especial mención los modelos *Mirai* y *Clarity*, de Toyota y Honda respectivamente. Ambos coches salieron a la venta en Europa el pasado año 2016, y cuentan con depósitos de hidrógeno capaces de llenarse en 3 minutos. Los vehículos están formados por un stack de celdas PEMFC de más de 100kW de potencia, cuentan con baterías de Níquel-Hidruro para el Toyota y de Ión-Litio para el Honda y son capaces de ofrecer autonomías superiores a los 500 km. Su precio de salida ronda los 50.000 \$, aunque algunos gobiernos ofrecen ayudas de hasta 13.000 \$ para su compra, como el de Estados Unidos [35 y 37].



**Fig. I - 13.** Funcionamiento del Toyota Mirai [36]. 1: depósito de hidrógeno, 2: entrada de aire, 3: unidad de control de potencia, 4: batería de Níquel-Hidruro, 5: motor eléctrico, 6: pila PEMFC.

En cuanto a aplicaciones fijas, se están desarrollando sistemas PEMFC capaces de ofrecer del orden de 1 a 10 kW, y están pensados para su empleo en la generación distribuida o bien como sistema de alimentación ininterrumpida, en el caso de fallo en el suministro eléctrico. La mayoría de estos proyectos están diseñados para que puedan operar con el gas natural o propano procedente de una red doméstica convencional, eliminando de esta manera la necesidad de almacenar hidrógeno.

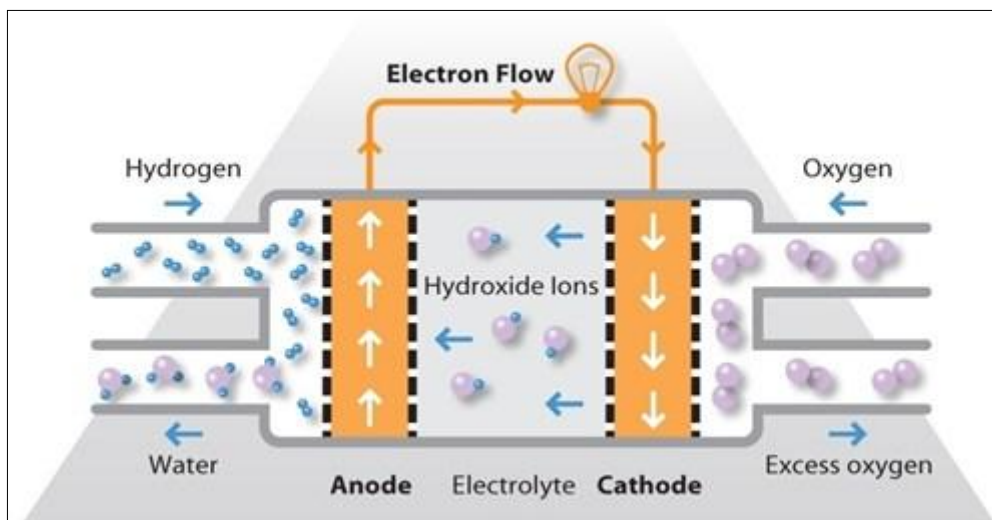
## 2.2.- AFC

### 2.2.1.- Descripción y funcionamiento

Las pilas de combustible alcalinas (*Alkaline Fuel Cell* en inglés) fueron las primeras en ser desarrolladas de forma moderna, gracias a su aplicación en las naves *Apollo* en la década de 1960.

Este tipo de pila tiene una solución alcalina<sup>4</sup> como electrolito (normalmente de  $KOH$  por su elevada conductividad), por lo que los gases suministrados al sistema no pueden contener dióxido de carbono, ya que al reaccionar con el electrolito originaría carbonatos que precipitarían en los poros de los electrodos, entorpeciendo su función difusora. Debido a que la velocidad de reducción del oxígeno en un medio alcalino es rápida, el cátodo de estas pilas no requiere de catalizadores que aceleren la reacción y suele emplearse el níquel. En cambio, el ánodo requiere ser dopado con platino (tal y como pasa en las pilas PEMFC), en forma de pequeñas partículas soportadas sobre carbón [9].

Tal y como ocurre en las PEMFC, el hidrógeno se desprende de sus protones y electrones, pero solamente estos últimos se mueven hacia el cátodo, generando el trabajo eléctrico. El oxígeno entrante en el cátodo se divide rápidamente en iones de hidróxido, que atravesarán el electrolito en dirección al ánodo. Una vez en el ánodo, los iones de hidróxido se juntarán con los protones de hidrógeno restantes, para generar agua como residuo. En la siguiente figura se muestra el funcionamiento comentado:



**Fig. I - 14.** Funcionamiento de una AFC [33].

Las reacciones que se producen en una pila de combustible alcalina son las siguientes:

<sup>4</sup>Una solución alcalina es aquella que contiene un hidróxido de un metal alcalino, y por lo tanto, su pH es superior a 7. Los metales alcalinos son los 6 elementos situados en el grupo 1 de la tabla periódica, a excepción del hidrógeno. El litio, el sodio, el potasio, el rubidio, el cesio y el francio tienen un solo electrón en su nivel energético más externo (el s), con buena tendencia a perderlo. Estos materiales son buenos conductores del calor y la electricidad, reaccionan de inmediato con el agua y el oxígeno y nunca se encuentran como elementos libres en la naturaleza.

- Ánodo: 
$$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$$
- Cátodo: 
$$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$$
- Global: 
$$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$$

Este tipo de pilas puede operar entre los 50 y los 260°C. Cuanto mayor sea la temperatura mayor deberá ser la presión del sistema, a fin de evitar la evaporación del electrolito. La concentración de la disolución de electrolito también juega un papel importante, siendo de entre el 30 y el 40% en peso para bajas temperaturas y del 85% en peso en altas temperaturas.

Las pilas de combustible alcalinas son las más económicas de fabricar, debido al bajo precio del hidróxido de potasio usado como electrolito y la necesidad de utilizar platino únicamente en el ánodo. Además, gracias a la rápida velocidad de reacción del oxígeno con el electrolito, las pérdidas por activación en el cátodo son muy pequeñas en comparación a las de otras pilas.

### 2.2.2.- Principales aplicaciones

Tal y como se ha comentado, las pilas de combustible alcalinas fueron las elegidas para alimentar eléctricamente las naves de las misiones *Apollo* llevadas a cabo por la NASA en la década de los años 60.

Hoy en día, aunque aún existen satélites espaciales que utilizan este sistema, el desarrollo de las pilas alcalinas se centra en vehículos localizados sobre la superficie de la Tierra, tales como automóviles o barcos, y en aplicaciones estáticas, como unidades para la generación distribuida. Algunos de estos proyectos más novedosos están investigando el uso de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) para proporcionar el hidrógeno que alimente la pila [38].

## **2.3.- PAFC**

### 2.3.1.- Descripción y funcionamiento

Las pilas de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells*) fue la primera tecnología de pilas de combustible comercializada, y es a día de hoy la que ha vendido mayor número de unidades. Este tipo de tecnología es similar a la de las pilas PEMFC, donde se usa un electrolito capaz de conducir los iones de hidrógeno procedentes del ánodo.

El electrolito de las pilas PAFC es ácido fosfórico concentrado ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), que aparte de poseer una buena conductividad iónica es estable térmicamente, químicamente y electroquímicamente a temperaturas superiores a 150°C. Al igual que las pilas PEMFC, sus electrodos están formados por carbono dopado con platino, pero al trabajar a temperaturas superiores el platino no se ve afectado por el monóxido de carbono, por lo que el fuel utilizado puede provenir de un proceso de reformado de gas natural u otros combustibles fósiles con alto contenido de hidrógeno. Asimismo, el dióxido de carbono originado tampoco representa un problema, ya que en un medio ácido no se forman los carbonatos que se formarían en el medio básico de las pilas AFC.

El funcionamiento de las pilas de combustible de ácido fosfórico es el mismo que en las pilas de intercambio de protones (Figura I-11). La molécula de  $H_2$  en el ánodo se divide en protones y electrones, que recorren caminos diferentes para volver a juntarse con el oxígeno del cátodo, habiendo proporcionado corriente eléctrica y obteniendo agua como residuo, en el caso de tener hidrógeno puro en el ánodo, y agua más dióxido de carbono en el caso de tener partículas de monóxido de carbono en el fuel.

La temperatura de operación de las PAFC se sitúa alrededor de los 200°C y la velocidad de reducción del oxígeno en el cátodo es más lenta que en el caso de las AFC, debido al medio ácido al que está sometido, por lo que el platino debe ser usado en ambos electrodos.

### 2.3.2.- Principales aplicaciones

Las pilas de combustible de ácido fosfórico se han usado desde sus inicios en aplicaciones estáticas, como plantas de generación eléctrica, aunque también existen proyectos para alimentar grandes vehículos, como autobuses e incluso submarinos. Gracias a su relativamente alta temperatura de operación, las aplicaciones en generación distribuida pueden aprovechar el calor generado para la climatización de espacios o el aprovisionamiento de agua caliente sanitaria.

La pila de combustible más grande construida hasta la fecha es una PAFC de 11MW, que constituye una planta de generación eléctrica de la compañía *Tokyo Electric Power*, que operó durante más de 230.000 horas entre 1991 y 1997 [17]. Otra aplicación de este tipo de pila se encuentra en el hospital St. Agnes (Bocholt, Alemania), donde una pila PAFC opera junto a dos turbinas de gas. El calor residual de la pila es usado para calentar el aire usado en las turbinas sin necesidad de utilizar otros combustibles, y para la climatización del hospital. En verano, el calor residual del sistema se emplea para hacer funcionar una máquina refrigeradora que funciona por absorción.

En cuanto a su aplicación en vehículos, existen prototipos para autobuses, aunque no tan avanzados como los del resto de tecnologías. Quizás la aplicación para el transporte que llama más la atención es su uso en submarinos, donde la posibilidad de alimentar los motores y demás servicios auxiliares del submarino (como iluminación, climatización...) de forma silenciosa hacen de las PAFC una tecnología muy atractiva en los submarinos de ataque.

## **2.4.- MCFC**

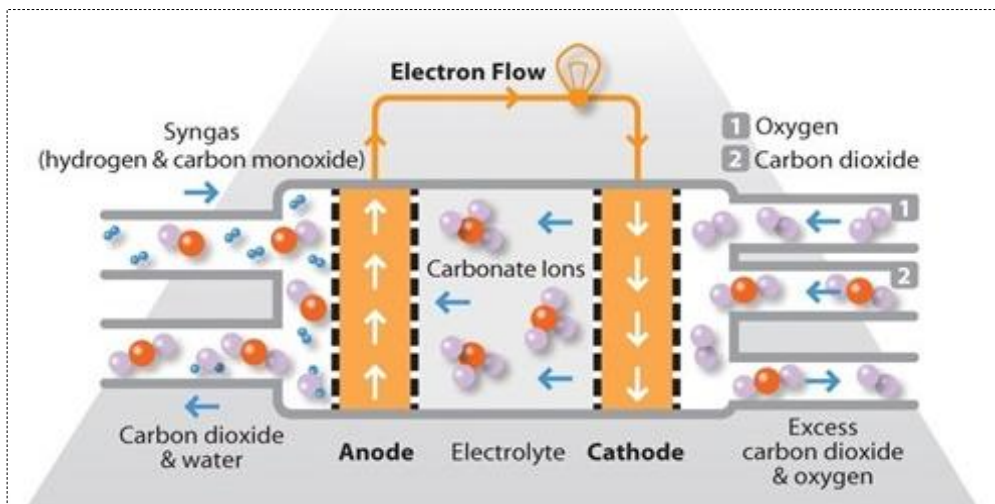
### 2.4.1.- Descripción y funcionamiento

Las pilas de combustible de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells*) poseen un electrolito líquido, con una temperatura de fusión de 550°C, formado por carbonatos de litio ( $Li_2CO_3$ ) y potasio ( $K_2CO_3$ ) o de litio y sodio, ubicados en una matriz cerámica de alúmina de litio ( $LiAlO_2$ ). Debido a las altas temperaturas a las que se debe operar para mantener el electrolito en estado líquido (normalmente alrededor de los 650°C) y así maximizar su conducción iónica, los electrodos de este tipo de pilas no requieren del uso de metales nobles, como el platino, para su uso como catalizadores. Por lo tanto, en el ánodo se suele utilizar níquel con un 10% de cromo [9] y óxido de níquel dopado con litio en el cátodo.

A diferencia del resto de tipos de pilas de combustible comentadas, las pilas MCFC requieren de la aportación de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en el cátodo, además del oxígeno ( $O_2$ ). Esta mezcla, junto con los electrones procedentes del ánodo, da como resultado iones de carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), que atraviesan el electrolito líquido para juntarse con el hidrógeno del ánodo, donde se han liberado dos electrones por cada  $H_2$  y se generan moléculas de agua y dióxido de carbono como residuo. Nótese como el  $CO_2$  generado en el ánodo puede ser aprovechado e introducido nuevamente en el cátodo.

- Ánodo:  $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$
- Cátodo:  $\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
- Global:  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$

Gracias a las altas temperaturas a las que opera esta pila y el uso de níquel en el ánodo permite emplear Gas Natural directamente como combustible, ya que el níquel actúa como catalizador, reformando el Gas Natural y proporcionando hidrógeno y dióxido de carbono.



**Fig. I - 15.** Funcionamiento de una MCFC [33].

No obstante, las pilas MCFC presentan el principal inconveniente de que el óxido de níquel ( $NiO$ ) del cátodo es soluble en carbonatos fundidos, que puede llegar a causar una difusión de iones  $Ni^{2+}$  hacia el ánodo. Esta migración del níquel provocaría la degradación del cátodo, y su acumulación en el ánodo podría llegar a cortocircuitar los dos electrodos. Para minimizar este fenómeno se pueden añadir pequeñas cantidades de carbonatos de calcio, bario o estroncio al electrolito [9], o bien utilizar cátodos alternativos, substituyendo el óxido de níquel por óxido de cobalto-litio ( $LiCoO_2$ ).

#### 2.4.2.- Principales aplicaciones

Gracias a las altas temperaturas a las que operan las pilas de combustible de carbonato fundido, pueden emplearse en aplicaciones de cogeneración de electricidad, mediante turbinas de gas que aprovechan los gases calientes generados por la actividad de la pila.



Debido a su electrolito líquido, estas pilas no son adecuadas en aplicaciones móviles, pero sí para aquellas estacionarias, como la generación distribuida.

Un uso interesante de este tipo de pilas se encuentra en las plantas cementeras. Existen estudios [14] que analizan el aprovechamiento de los gases calientes con alto contenido de  $CO_2$  procedente de las plantas cementeras para utilizarlos en el cátodo de las MCFC. Esta cogeneración permitiría reducir el coste energético de este tipo de plantas, al igual que las emisiones de dióxido de carbono, que incluso podría almacenarse y así evitar expulsarlo a la atmósfera.

Otro aspecto interesante es el almacenamiento de  $CO_2$  comentado en el anterior párrafo. Las reacciones de las pilas MCFC incluyen la migración de iones de carbonato a través del electrolito, que se convierten en dióxido de carbono en el ánodo, permitiendo su concentración y posterior almacenamiento (CCS, *Carbon Capture and Storage*). La aplicación de esta tecnología en centrales térmicas emisoras de  $CO_2$  no solo permitiría el almacenamiento de sus residuos, sino que incrementaría su rendimiento global (al usar la pila como un generador eléctrico extra), que actualmente no supera el 40%.

## 2.5.- SOFC

### 2.5.1.- Descripción y funcionamiento

Las pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cells*) están formadas únicamente por materiales sólidos, hecho que simplifica su funcionamiento con respecto al resto de pilas, ya que solamente existen dos estados (sólido y gaseoso) que interactúan en el interior de la pila. Las pilas de óxido sólido se desarrollaron gracias al descubrimiento de que el óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) dopado con pequeñas cantidades de otros elementos (como calcio, magnesio o itrio) y sometido a altas temperaturas (entre 600°C y 1000°C) se convertía en un buen conductor de iones, pero no de electrones.

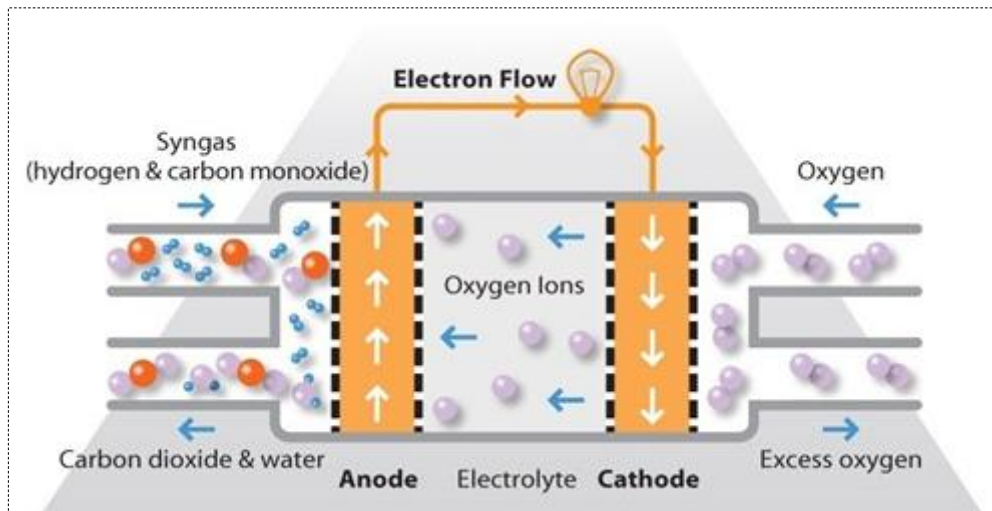
Desde su invención en 1930 [9], los materiales que forman las pilas SOFC han ido evolucionando, usándose para el electrolito óxido de zirconio dopado con itrio (entre un 3% y un 8% de  $Y_2O_3$ ) o bien óxido de cerio ( $CeO_2$ ) dopado con gadolinio (un 10% de  $GdO$ ). En los electrodos se usan otros óxidos sólidos compatibles con el electrolito, con el fin de asegurar un buen contacto y así la estabilidad de la pila. Para el cátodo se usan sólidos mixtos de manganeso-estroncio-lantano o bien manganeso-estroncio-cobalto-hierro, mientras que para el ánodo se usa un *cermet* (material compuesto por un metal y un cerámico) de níquel como parte metálica y del propio material que forma el electrolito como parte cerámica. La elección de materiales en este tipo de pila que funciona a tan alta temperatura es crítica, ya que debe poseer capacidades de conducción iónica y eléctrica y capacidad electrolítica, y además ser capaz de soportar las condiciones extremas a las que se ve expuesto. Este aspecto, implica el uso de materiales más caros que los que componen las pilas MCFC.

Las pilas SOFC son alimentadas con aire en el cátodo e hidrógeno en el ánodo, aunque a causa de las elevadas temperaturas a las que opera, también puede alimentarse con Gas Natural. Una vez retirados los sulfuros que el gas pueda contener, es reformado por el propio efecto de la presión y la temperatura, convirtiéndose en monóxido de carbono e hidrógeno aprovechable por la pila, tal y como puede ocurrir en el ánodo de una pila MCFC. Gracias al efecto catalizador del níquel a altas temperaturas, las moléculas de

hidrógeno se desprenden de sus protones y electrones. Estos últimos migrarán hacia el cátodo a través de un circuito externo, generando trabajo eléctrico y reaccionando con las moléculas de oxígeno una vez hayan llegado al cátodo. Es en este electrodo donde se forman los iones de oxígeno que atravesarán el electrolito en dirección al ánodo, donde se generará agua como residuo más el posible dióxido de carbono procedente del combustible empleado.

Empleando hidrógeno puro en el ánodo, las reacciones que ocurren en una SOFC serían las siguientes:

- Ánodo:  $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
- Cátodo:  $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
- Global:  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$



**Fig. I - 16.** Funcionamiento de una *SOFC* [33].

### 2.5.2.- Principales aplicaciones

Las altas temperaturas a las que operan las pilas de óxido sólido limitan sus posibles aplicaciones. Con el fin de que puedan empezar a operar con normalidad, se requiere un tiempo de arranque superior al del resto de pilas, ya que debe alcanzarse la temperatura de operación. Además, el hecho de tener que superar un gradiente de temperatura tan elevado, implica que estas pilas se degraden fácilmente si se encienden y apagan de manera habitual, por lo que no resultan muy adecuadas para aplicaciones en aparatos electrónicos o vehículos. Parece por lo tanto, que las principales aplicaciones de esta tecnología de pilas pasan por la generación estática de energía eléctrica, sin embargo existen también prototipos de vehículos que integran este sistema.

En referencia a la generación estacionaria, existen diversas plantas formadas por pilas SOFC. La empresa Siemens Westinghouse Power Corporation posee prototipos de SOFC tubulares que pueden alcanzar 25kW, con lo que se han llegado a formar plantas eléctricas de 250kW, como la de Nikiski, Alaska [39]. El hecho de operar a tan altas temperaturas permite a este tipo de instalaciones emplear sistemas de cogeneración,



bien para alimentar un conjunto de turbinas de gas o para aprovechar el calor sobrante en sistemas de calefacción o generación de agua caliente. Los rendimientos que permiten alcanzar las pilas SOFC son los más elevados que se han conseguido jamás en la generación de electricidad, llegando hasta el 90% [9].

En cuanto a su uso en vehículos, distinguidas marcas de automóviles como Nissan, están desarrollando esta tecnología para impulsar sus coches. El prototipo de Nissan consiste en un coche eléctrico con una batería de ión-litio que es alimentada por una pila SOFC que obtiene el hidrógeno a través del reformado de etanol, un biocombustible que se puede obtener a partir de los cultivos de maíz, soja o caña de azúcar. De esta manera, su depósito de solo 30 litros sería llenado con etanol, que al pasar por la pila de combustible iría cargando la batería del coche o bien alimentando el motor directamente, dependiendo de las necesidades del momento. Otras características del vehículo según Nissan son una capacidad de batería de 24kWh, una pila SOFC de 5kW de potencia y una autonomía de más de 600km [40].

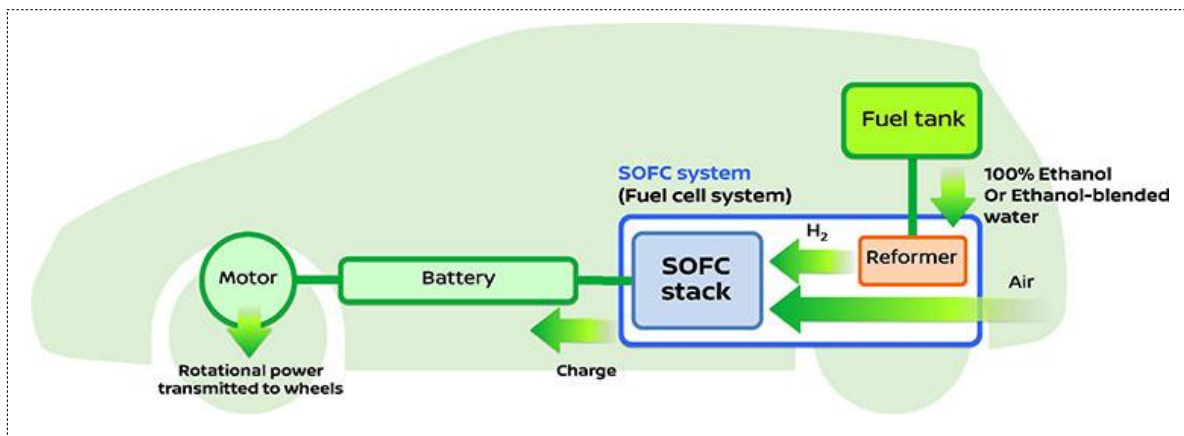


Fig. I - 17. Esquema del funcionamiento del *e-Bio Fuel Cell Car* de Nissan. Fuente: Nissan News

## 2.6.- Comparativa entre tecnologías

Tal y como se ha podido comprobar en los apartados anteriores, existen pilas de combustible adecuadas para cada una de las principales necesidades de hoy en día.

Mientras que aquellas que trabajan a baja temperatura (PEMFC, DMFC, AFC) son ideales para alimentar pequeños dispositivos electrónicos como ordenadores, y alimentar el motor de vehículos eléctricos; aquellas pilas que trabajan a mayor temperatura (PAFC, MCFC, SOFC) son empleadas mayoritariamente en la generación de energía eléctrica descentralizada, es decir, no en grandes centrales productoras, sino en puntos locales, para alimentar pequeñas comunidades o a edificios con un gran consumo energético, como hospitales.

A pesar de esta principal separación, todas las pilas de combustible pueden utilizarse para la generación distribuida, en hogares o edificios, y como sistema de alimentación ininterrumpida (SAI) ante una posible caída de la red eléctrica. Dependiendo de la temperatura de operación de la pila y de las necesidades térmicas del edificio alimentado, se podrá implementar un sistema de aprovechamiento del calor residual, para climatizar y proporcionar agua caliente, aumentando así el rendimiento global del sistema.

En cuanto a los materiales que forman cada tipo de pilas, aquellas que necesitan el platino como catalizador ven incrementado su precio a causa del uso de este metal. El stack de las pilas PEMFC, DMFC y PAFC es más caro de construir que el de las pilas AFC, ya que en este último tipo solamente un electrodo requiere estar dopado con platino. En el caso de las pilas de alta temperatura (MCFC y SOFC), estas condiciones extremas de operación evitan la necesidad de emplear catalizadores de platino en el electrodo, pero requieren del empleo de materiales resistentes a tan altas temperaturas, por lo que el ahorro económico no resulta tan grande como se podría esperar. Dicho esto, las pilas AFC son a día de hoy las más económicas de fabricar, debido en parte por el uso de la mitad de platino que en el resto de pilas de baja temperatura pero también por el bajo coste de su electrolito, una solución de un hidróxido de metal alcalino.

El tipo de fuel que puede alimentar cada tipo de pila también resulta un aspecto crucial cuando se debe escoger entre una tecnología u otra. Mientras que aquellas tecnologías que contengan platino no podrán emplear un fuel con un contenido de monóxido de carbono mayor al 0,5% [3], aquellas que operen a mayores temperaturas sí que podrán soportarlo. Esto es debido a que el  $CO$  se deposita en los huecos del electrodo destinados al platino, impidiendo que el hidrógeno entrante por el ánodo reaccione. En los casos en los cuales se obtenga el hidrógeno a través de un proceso de reformado (donde al reaccionar una molécula de metano con vapor de agua se generan 3 moléculas de hidrogeno y una de monóxido de carbono) y se empleen pilas de baja temperatura, el  $CO$  deberá retirarse de los gases entrantes al ánodo. Usando más vapor de agua es posible transformar la molécula de monóxido de carbono a hidrógeno y dióxido de carbono.

Respecto al fluido empleado en el cátodo, puede emplearse aire en todos los tipos de pilas de combustible, ya que la concentración media de monóxido de carbono es menor al 0,01%.

A continuación se presenta una tabla resumen donde se muestran las principales características de los cinco tipos de pilas (más la tecnología DMFC derivada de la PEMFC) desarrolladas en los apartados anteriores. Nótese como en aquellas pilas que aceptan el monóxido de carbono (PAFC, MCFC, SOFC) se ha referido al fuel empleado como gas de síntesis (*syn gas* en inglés). El gas sintético es un combustible obtenido de sustancias ricas en carbono (como metano, carbón o biomasa), que contiene hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

TECNOLOGÍA	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELECTROLITO	membrana polimérica	membrana polimérica	hidróxido alcalino	ácido fosfórico	carbonato fundido	óxidos cerámicos
ÁNODO	carbono dopado con platino	carbono dopado con platino	carbono dopado con platino	carbono dopado con platino	níquel-cromo	sólidos de metales mixtos
CÁTODO	carbono dopado con platino	carbono dopado con platino	níquel	carbono dopado con platino	óxido de níquel dopado con litio	cermet (níquel + electrolito)
CATALIZADOR	platino	platino	platino (an), níquel (ca)	platino	níquel	níquel
FUEL	hidrógeno	metanol	hidrógeno	gas de síntesis	gas de síntesis	gas de síntesis
TEMPERAT. DE TRABAJO [°C]	60 - 180	60 - 130	50 - 260	200	650	600 - 1000
CONDUCCIÓN IÓNICA	de ánodo a cátodo	de ánodo a cátodo	de cátodo a ánodo	de ánodo a cátodo	de cátodo a ánodo	de cátodo a ánodo
IÓN	$H^+$	$H^+$	$OH^-$	$H^+$	$CO_3^-$	$O^-$
GEOMETRÍA DE CELDA	stack	stack	stack	stack	stack	stack o tubular
RANGO DE POTENCIAS	1W - 100kW	1W - 1kW	500W - 10kW	10kW - 1MW	50kW - 10MW	1kW - 10MW
COGENERACIÓN	Solo a alta temperatura	NO	NO	SI	SI	SI
PRINCIPAL APLICACIÓN	vehículos y dispositivos electrónicos	vehículos y dispositivos electrónicos	vehículos	generación estacionaria	generación estacionaria	generación estacionaria y vehículos

**Tabla I - 2.** Comparativa de las principales características de cada tecnología de pila de combustible.

Fuente: elaboración propia mediante datos de [1, 3, 7, 9].

### 3.- El hidrógeno como vector energético

En teoría, cualquier sustancia capaz de oxidarse químicamente y que pueda ser suministrada de forma continua como un fluido, puede ser quemada galvánicamente como fuel en el ánodo de una pila de combustible. De manera análoga, el oxidante que alimenta el cátodo puede ser cualquier fluido que pueda ser reducido a una velocidad suficiente [12]. El hidrógeno es utilizado como fuel en las pilas de combustible debido a su alta reactividad y a su relativamente fácil obtención a partir de combustibles fósiles y electrólisis mayoritariamente. A su vez, el oxidante empleado más comúnmente es el oxígeno, que puede obtenerse directamente del aire, y junto con el hidrógeno produce agua, un producto considerado no dañino para el medio ambiente.

El hidrógeno no puede considerarse un combustible ya que no se encuentra libremente en la naturaleza. Se trata de un elemento con una gran capacidad de formar compuestos, y normalmente aparece en forma de molécula diatómica ( $H_2$ ). El hidrógeno debe catalogarse entonces como vector energético, ya que se trata de un producto previamente manufacturado capaz de almacenar energía y liberarla posteriormente de manera controlada. Otros ejemplos de vectores energéticos son la electricidad, el aire comprimido o el calor.

Cabe aclarar que el hidrógeno también puede quemarse mediante la combustión directa con oxígeno, obteniendo como resultado calor, que podría ser aprovechado directamente o bien convertido a electricidad mediante el empleo de un ciclo termodinámico. El hidrógeno tiene un poder calorífico inferior de aproximadamente 140 MJ/kg, es decir, por cada kilogramo de hidrógeno se podrían obtener 140MJ de energía calorífica. Este poder calorífico es mucho mayor que el del resto de combustibles. Sin embargo, en esta sección del trabajo solo se considerará el hidrógeno como vector energético para la conversión electroquímica en pilas de combustible.

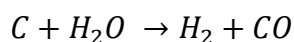
Por lo tanto, resulta clave para el análisis del rendimiento de una pila de combustible conocer qué métodos se han empleado para la obtención y el almacenamiento del hidrógeno con el que se alimentan.

#### 3.1.- Obtención del hidrógeno

##### 3.1.1.- A partir de combustibles fósiles

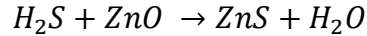
La obtención a partir de combustibles fósiles es actualmente la manera más económica de conseguir hidrógeno, ya que los métodos de extracción de estos han sido perfeccionados a lo largo de muchos años, permitiendo la disminución progresiva de los costes. Este hidrógeno es mayoritariamente empleado en procesos industriales y puede obtenerse del carbón, el petróleo y el gas natural.

El proceso de obtención de hidrógeno a través del carbón se realiza poniendo en contacto carbón con vapor de agua, a una temperatura cercana a los 1000°C. La reacción del carbono con las moléculas de agua da como productos hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis):



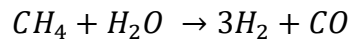
Otro método de obtención de hidrógeno se realiza mediante el uso del gas natural. El gas natural está compuesto mayoritariamente (80-90%) de metano ( $CH_4$ ), y el resto es una mezcla de nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ).

Antes de pasar a la etapa de reformado es necesaria la extracción del sulfuro de hidrógeno del gas natural, con el fin de eliminar los compuestos de azufre que se podrían formar en la pila de combustible, y que resultarían perjudiciales para el funcionamiento correcto de los catalizadores. Esta limpieza puede realizarse mediante el uso de óxido de zinc:

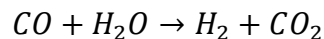


Una vez refinado el gas natural, se puede hacer reaccionar con diferentes sustancias a fin de separar el hidrógeno que contiene:

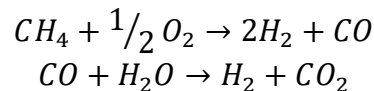
- Reformado con agua: reacción endotérmica del metano con agua a 800-900°C en presencia de un catalizador de níquel. Eficiencias del 65-85% [9].



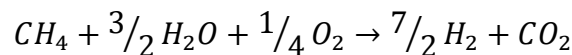
Y con el monóxido de carbono residual, en presencia de catalizadores de cobre y zinc:



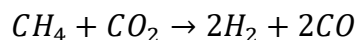
- Oxidación parcial y reformado oxidativo: combustión incompleta del metano (reacción exotérmica)



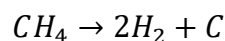
- Reformado autotérmico: optimiza el aporte de energía y la producción de hidrógeno.



- Reformado seco o con  $CO_2$ : reacción muy endotérmica (requiere altas temperaturas) pero permite consumir dióxido de carbono.



- Descomposición directa del metano: se requieren temperaturas entre 500°C y 700°C sin presencia de aire y la exposición a catalizadores de níquel soportados sobre óxido de silicio  $SiO_2$ .



El carbono obtenido en la reacción puede emplearse en para la fabricación de nanotubos y fibras de carbono.

Como se ha podido comprobar, la obtención de hidrógeno mediante el uso de combustibles fósiles no representa una opción limpia ni renovable, ya que en la mayoría de los casos implica la emisión de dióxido de carbono.

Aun así, en el caso de las pilas de combustible que permiten la obtención de hidrógeno a partir del metano (reformado interno), gracias a las altas temperaturas de operación y al uso de níquel, el proceso de obtención de electricidad es más eficiente y con menos emisiones de gases contaminantes que aquel que emplea la combustión directa de los combustibles fósiles.

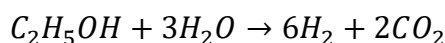
### 3.1.2.- A partir de biomasa

El uso de la biomasa como método de obtención de hidrógeno resulta una manera menos contaminante que el uso de combustibles fósiles, aunque el ratio de moléculas de hidrógeno obtenidas por cada átomo de carbono sea menor. Además, si consideramos que el dióxido de carbono emitido al obtener hidrógeno queda compensado por el que fue absorbido por las plantas que formaban esta biomasa, se obtiene un método renovable y limpio de obtención de este vector energético. Aún así, el uso de biomasa y biocombustibles presenta un dilema ético, ya que estos productos constituyen la base de la alimentación para muchos países subdesarrollados.

Existen principalmente tres métodos para emplear la biomasa como generador de hidrógeno: la gasificación, la pirólisis y el reformado de combustibles derivados (biocombustibles).

La pirólisis y la gasificación son dos sistemas semejantes. Mientras que el primero consiste en calentar la biomasa a temperaturas entre 400 y 600°C, de manera súbita y sin presencia de oxígeno; el segundo este calentamiento se produce con presencia de aire y vapor de agua. En ambos casos se obtiene una mezcla gaseosa de hidrógeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono. Este método puede llegar a proporcionar un gas con alrededor de 40% de hidrógeno [9]. Estos métodos también pueden ser llevados a cabo con hidrocarburos como el propano.

El reformado de biocombustibles se realiza de la misma manera que aquel llevado a cabo con el metano. En un ambiente a alta temperatura, poniendo en contacto el biocombustible con vapor de agua, y con la presencia del catalizador adecuado, es posible obtener el hidrógeno contenido en el hidrocarburo. Por ejemplo, para cada molécula de bioetanol se obtendrían hasta 6 de hidrógeno:



Aunque parezca que el etanol resulta una manera muy eficiente de obtener hidrógeno, este debe de obtenerse previamente mediante un proceso de fermentación de azúcares, obtenidos por ejemplo de plantas como la caña de azúcar.

### 3.1.3.- A partir de electrólisis del agua

El proceso de electrólisis del agua es la inversa de lo ocurrido en una pila de combustible. Es decir, a partir del aporte de electricidad, es posible dividir las moléculas de agua, separándolas en oxígeno e hidrógeno puros, con rendimientos del orden del 65-70% [9]. Este proceso resulta caro, debido a la necesidad de una fuente de electricidad, pero puede optimizarse si esta proviene de fuentes de energía renovables.

Como es sabido, la mayoría de fuentes de energía renovables (sol, viento, mareas...) son variables, por lo que no se pueden aprovechar de manera continua. Si se aprovechara la energía eléctrica generada por los parques eólicos o fotovoltaicos en momentos de baja demanda (es decir, con superávit de energía) para la electrólisis de agua, se podría almacenar el hidrógeno para su posterior uso en pilas de combustible, obteniendo electricidad de bajo coste durante los picos de demanda, por ejemplo.

En la electrólisis del agua no se emplea agua pura, ya que no es un buen conductor iónico. Para aumentar la movilidad iónica se añaden bases, como hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) o de potasio ( $KOH$ ), para crear un medio alcalino, aumentando así el pH del agua. El dispositivo empleado en estos casos se denomina electrolizador alcalino, y suelen trabajar a potenciales de entre 1,8 y 2,2V, densidades de corriente de  $0,4 A \cdot cm^{-2}$  y temperaturas de entre 80 y 90°C, pudiendo proporcionar un litro de hidrógeno puro mediante el uso de 0,3 kWh de electricidad [9].

La electrólisis de agua será un proceso limpio y renovable siempre y cuando la electricidad empleada provenga de fuentes de energía renovable.

### 3.1.4.- A partir de la radiación solar (fotólisis)

Es posible obtener hidrógeno gracias a la exposición de agua a la radiación solar. Mediante el uso de fotocatalizadores, como el óxido de titanio ( $TiO_2$ ) o el óxido de tungsteno ( $WO_3$ ), y gracias a su comportamiento semiconductor, al incidir un fotón sobre ellos se originan electrones y huecos positivos, que propician reacciones de oxidación y reducción que provocan la rotura de la molécula de agua.

Este proceso solo puede llevarse a cabo, actualmente, en las zonas ultravioletas del espectro de luz, ya que los fotones que se encuentran allí son los únicos capaces de originar un potencial suficiente para provocar un salto entre la banda de valencia y la banda de conducción de los fotocatalizadores (3,2V para el óxido de titanio [9]). Debido que los fotones ultravioletas representan un 4% de la radiación solar, la fotólisis no representa un método eficiente de obtención de hidrógeno. El desarrollo de fotocatalizadores capaces de funcionar con el espectro visible, que constituye el 50% de la luz solar, resulta clave para la mejora de esta tecnología.

La fotólisis no implica la emisión de gases contaminantes y su principal fuente de energía es la inagotable radiación solar, por lo que puede considerarse un método limpio y renovable de obtención de hidrógeno.

### 3.1.5.- A partir de energía solar térmica (termólisis)

La termólisis o termoanálisis es la reaccionan por la que un compuesto se separa en al menos otros dos cuando se le somete a un aumento de temperatura determinado. A presión atmosférica, alrededor del 36% de los enlaces de agua se rompen al llegar a los 2700°C [9], convirtiéndose en moléculas de hidrógeno y oxígeno.

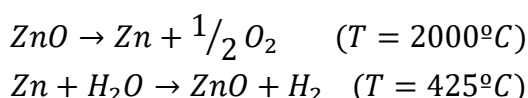
Si se desea emplear la termólisis de manera renovable y sin emisión de gases perjudiciales la energía solar térmica de concentración puede ser la solución. Mediante el uso de concentradores solares o heliostatos (espejos compuestos por materiales altamente refractarios, como grafito u óxido de circonio) es posible concentrar la radiación solar directa en un punto en concreto, aumentando la temperatura de este.

Actualmente no se dispone de la tecnología necesaria para conseguir temperaturas tan elevadas mediante concentración solar, por lo que a día de hoy no es factible una termólisis limpia y renovable. Además, las altas temperaturas a las que se realiza este proceso lo convierten en un método peligroso, y se requiere de una rápida y efectiva separación del hidrógeno y el oxígeno una vez formados.

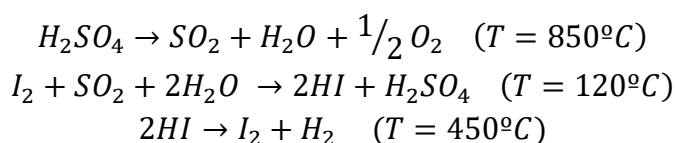
### 3.1.6.- A partir de ciclos termoquímicos.

El calor residual de algunas centrales de generación de energía eléctrica, como las termoeléctricas, termosolares o nucleares (capaces de operar a temperaturas de hasta 1000°C), puede aprovecharse para llevar a cabo ciclos termoquímicos en los cuales dos o más reacciones se suceden para acabar liberando oxígeno e hidrógeno. Algunos de los ciclos que actualmente están siendo investigados se muestran a continuación:

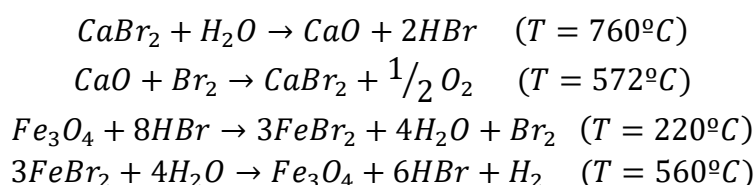
- Reducción de un óxido inorgánico mediante calor y posterior regeneración mediante oxidación con agua. Ejemplo: óxido de zinc.



- Ciclo azufre-yodo (rendimientos entre 42% y 57% [9]).

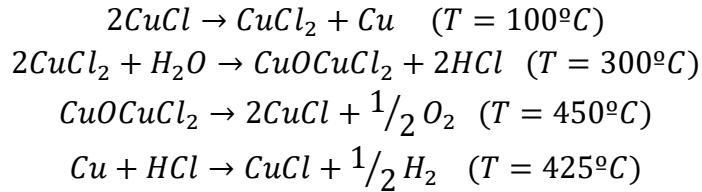


- Ciclo UT-3 (rendimientos entre 49% y 53% [9]).





- Ciclo cobre-cloro (rendimiento del 49% [9]).



Nótese como los productos generados en las reacciones son aprovechados en las reacciones posteriores o bien se pueden utilizar para volver a la primera reacción, cerrando de esta manera el ciclo termoquímico.

La ventaja principal de estos ciclos es que pueden llevarse a cabo a temperaturas inferiores a las de la termólisis, por lo que ya se dispone de la tecnología necesaria para su investigación y desarrollo. Además, el hecho de que el oxígeno y el hidrógeno se produzcan en reacciones diferentes, reduce la peligrosidad de esta tecnología en comparación con la termólisis.

### 3.1.7.- Otros métodos

Existen aún más métodos de obtención de hidrógeno, aunque los que se discuten en este subapartado presentan rendimientos muy bajos, por lo que todos ellos se encuentran aún en fase experimental.

Ciertas bacterias fotoheterótrofas son capaces de generar hidrógeno mediante la oxidación de monóxido de carbono y la reducción de protones de hidrógeno a moléculas diatómicas de hidrógeno en condiciones anaerobias. Otras bacterias fotosintéticas son capaces de producir hidrógeno gracias a la fotofermentación de residuos orgánicos, y algunas bacterias anaeróbicas y algas verdes pueden generar el hidrógeno en ausencia de luz. También se está investigando el aprovechamiento del hidrógeno generado por las termitas al asimilar lignocelulosa (madera) y la creación de catalizadores biomiméticos, que tratan de imitar los procesos naturales que ocurren en plantas y microorganismos con el fin de reproducir los procesos capaces de generar hidrógeno.

Como se ha comentado con anterioridad, estos métodos de obtención de hidrógeno son muy poco eficientes, con rendimientos alrededor del 7% [9], pero en cambio su coste es muy bajo en comparación con el resto de tecnologías.

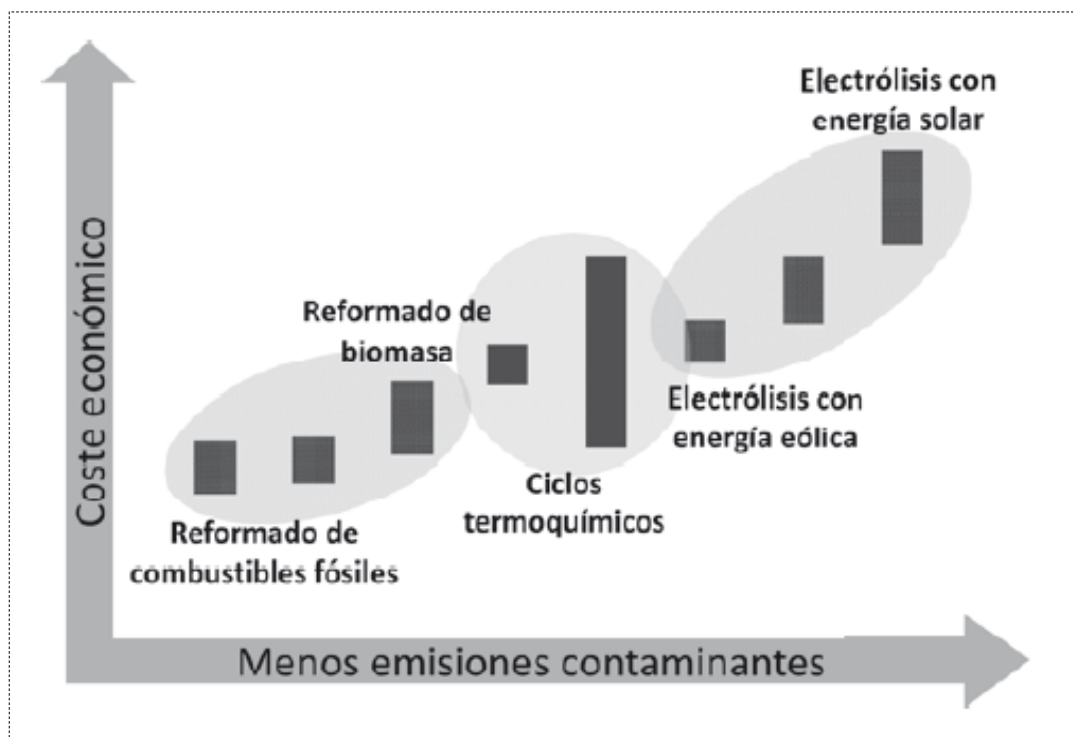


Fig. I - 18. Comparativa de emisiones y costes de las principales tecnologías de obtención de  $H_2$  [9].

### 3.2.- Almacenamiento de hidrógeno

Un punto clave en la tecnología de las pilas de combustible es la necesidad de almacenar el hidrógeno del cual se alimentan. Mientras las infraestructuras adecuadas de transporte y distribución de hidrógeno no estén desarrolladas al nivel al cual lo están las de transporte y distribución de gas natural o petróleo, el almacenaje será la única alternativa para el uso de hidrógeno en las pilas de combustible.

La necesidad de almacenamiento podrá no afectar aquellas pilas de combustible capaces de separar el hidrógeno de otros combustibles, como las que operan a alta temperatura, mediante los procesos comentados en el apartado 3.1.1. Aún así, este aspecto solamente se podrá tener en cuenta para aplicaciones estacionarias, ya que todas aquellas aplicaciones móviles requerirán de almacenamiento o bien de hidrógeno o bien de la sustancia de la cual se pueda obtener (metanol, etanol, metano...).

Existen principalmente tres alternativas para el almacenamiento de hidrógeno: depósitos subterráneos o tanques a alta presión, la adsorción o enlace con un portador adecuado y el almacenamiento de la sustancia a partir de la cual se pueda obtener hidrógeno. Mientras que la primera opción está más pensada para almacenamientos a gran escala, las otras dos responden a la problemática de almacenar pequeñas cantidades de hidrógeno, necesarias por ejemplo para alimentar vehículos. Todas estas opciones deberán lidiar con las características de la sustancia que almacenan, que en algunas circunstancias puede resultar más peligrosa que los combustibles a los cuales estamos acostumbrados.

### 3.2.1.- La peligrosidad del hidrógeno

En [9] se realiza una interesante comparativa entre algunas de las características del hidrógeno, el gas natural y la gasolina, con el fin de constatar que el hidrógeno no resulta un vector energético tan peligroso como se podría creer.

Por ejemplo, el grado de inflamabilidad, que es la concentración mínima en el aire a partir de la cual un combustible prende al entrar en contacto con una fuente de ignición, es del 4,1% (en volumen) para el hidrógeno, del 5,3% para el gas natural y del 1% para la gasolina. En cambio, el rango de inflamabilidad, que puede definirse como el rango de concentración del combustible en el aire dentro del cual prende, es del 4,1% al 75% (en volumen) para el hidrógeno, mientras que el de la gasolina es del 1% al 8% y el del gas natural del 5,3% al 15%. Es decir, si la concentración de gasolina en aire es mayor al 8%, o bien la de gas natural mayor al 15%, ninguno de los combustibles prendería, ya que la relación combustible-comburente no sería la adecuada. En el caso del hidrógeno, las posibilidades de ignición son mucho más elevadas.

Otra característica comparada en [9] es el grado de explosividad, que se define como la concentración mínima de combustible en el aire para que la mezcla sea explosiva. Para el hidrógeno, se requeriría una concentración mínima del 13% en el aire para que la mezcla resultara explosiva, mientras que para el gas natural y la gasolina el 6,3% y 1,1% respectivamente. La energía que generaría la explosión del hidrógeno es de 2 kilotones por metro cúbico, mientras que la del gas natural es de  $7 \text{ kT} \cdot \text{m}^{-3}$  y la de la gasolina de  $44 \text{ kT} \cdot \text{m}^{-3}$ . En este caso, es posible ver como la peligrosidad del hidrógeno frente a una explosión es menor que la que tienen los otros dos combustibles analizados, ya que se requeriría de una concentración mayor y su explosión sería mucho menos energética.

En el caso de fuga, la difusión del hidrógeno a través del aire es de 0,61 centímetros cuadrados por segundo, mientras que la difusión de la gasolina es de  $0,05 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  y la del gas natural de  $0,16 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Es decir, si se produjera una fuga, el riesgo de acumulación del hidrógeno en un espacio abierto sería mucho menor que el de la gasolina o el gas natural.

La velocidad a la que progresa la llama de un combustible en el caso de prender, conocida como velocidad de ignición, es de 2,7 metros por segundo para el hidrógeno, mientras que para el gas natural o la gasolina esta velocidad sería del orden de  $0,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Por lo tanto, un incendio provocado por hidrógeno se propagaría mucho más rápido. Dependiendo de la situación, un incendio rápido es preferible a uno lento, ya que en el segundo caso la temperatura tiende a aumentar mucho, provocando mayores daños a los elementos circundantes. Un incendio de gasolina en un coche significa la calcinación del automóvil y de todos sus componentes, mientras que uno con hidrógeno no. Sin embargo, la explosión de hidrógeno almacenado en un espacio cerrado es mucho más probable, ya que tiene una energía de ignición de 0,02 miliJoules, comparada con los 0,24 mJ y los 0,29 mJ que requerirían la gasolina y el gas natural respectivamente. Aún así, la temperatura de autoignición (o de combustión espontánea) del vector energético es de  $520^\circ\text{C}$ , mientras que la de la gasolina es de  $240^\circ\text{C}$  y la del gas natural  $480^\circ\text{C}$ .

Como se ha podido comprobar, el uso de hidrógeno frente a otros combustibles convencionales no representa una peligrosidad mayor. Tal y como se lleva haciendo con

los combustibles fósiles, el diseño de las infraestructuras que transporten y almacenen el hidrógeno deberá adaptarse a sus características y necesidades, que se pueden satisfacer perfectamente con la tecnología existente actualmente. A continuación se presentan algunas de sus principales características en formato de tabla resumen.

PROPIEDAD	UNIDAD	VALOR
Densidad del Hidrógeno gas	$\frac{kg}{Nm^3}$	0,0899
Densidad del Hidrógeno líquido	$\frac{kg}{Nm^3}$	70,8
Punto de ebullición	$^{\circ}C$	-252,87
Punto de fusión	$^{\circ}C$	-259,13
Densidad energética del Hidrógeno gas	$\frac{MJ}{Nm^3}$	10,8
Densidad energética del Hidrógeno líquido	$\frac{MJ}{Nm^3}$	8495
Poder Calorífico Inferior del Hidrógeno gas	$\frac{MJ}{kg}$	119,972
Poder Calorífico Inferior del Hidrógeno líquido	$\frac{MJ}{Nm^3}$	10,783
Poder Calorífico Superior del Hidrógeno gas	$\frac{MJ}{kg}$	141,89
Poder Calorífico Superior del Hidrógeno líquido	$\frac{MJ}{Nm^3}$	12,745
Límite de explosión	<i>Concentración en volumen</i>	4-75% en aire
Temperatura de combustión espontánea	$^{\circ}C$	585
Capacidad calorífica específica	$\frac{J}{kg \cdot K}$	Cp=14,33 Cv=10,12
Coeficiente de difusión	$\frac{cm^2}{s}$	0,61

**Tabla I - 3.** Principales propiedades del hidrógeno.  
Fuente: elaboración propia mediante datos de [9, 41 y 43].

Para poder interpretar mejor los datos mostrados en la tabla anterior, la Asociación Española del Hidrógeno [43] ofrece en su portal web una tabla de equivalencias, que se muestra a continuación. En ella podemos comprobar cómo 1kg de hidrógeno gaseoso

tiene un volumen de 11,12 metros cúbicos en condiciones normales (25°C y 1atm), mientras que en estado líquido, solamente ocupa 14,12 litros. Estas equivalencias resultarán muy útiles en los subapartados 3.2.2 y 3.2.3.

Masa H <sub>2</sub> (kg)	↔	H <sub>2</sub> gas (Nm <sup>3</sup> )	↔	H <sub>2</sub> líquido <sup>1</sup> (litros)	↔	Energía <sup>2</sup> (MJ)	↔	Energía <sup>2</sup> (kW·h)
1	=	11,12	=	14,12	=	120	=	33,33
0,0899	=	1	=	1,270	=	10,8	=	3,00
0,0708	=	0,788	=	1	=	8,495	=	2,359
0,00833	=	0,0926	=	0,1177	=	1	=	0,278
0,0300	=	0,333	=	0,424	=	3,6	=	1

**Tabla I - 4.** Tabla de equivalencias del hidrógeno [43].

Para la Tabla I-4,

- 1: el hidrógeno es líquido a presión atmosférica por debajo de 20,39K.
- 2: basado en el poder calorífico inferior.

### 3.2.2.- Compresión

En la actualidad, la principal manera de almacenar hidrógeno es comprimiéndolo y confinándolo en un depósito. De este modo, es posible almacenar grandes cantidades de hidrógeno en volúmenes más pequeños que si este se encontrara a presión atmosférica. Por ejemplo, en un depósito a una presión de 200 *bar* es posible almacenar hasta 240 veces más energía que el mismo depósito a presión atmosférica, y si el depósito se encuentra a 700 *bar*, hasta 490 veces más energía [9].

La tecnología de la compresión de hidrógeno es el método más desarrollado para el almacenamiento de este elemento en fase gaseosa, pero presenta dos taras importantes: la necesidad de elaborar recipientes adecuados capaces de soportar tan altas presiones y la energía invertida en el proceso de compresión.

Inicialmente, se empleaban depósitos de acero o de aleaciones de aluminio, que eran capaces de almacenar hidrógeno a presiones de 200 *bar*. Debido al peso de estos metales, actualmente se está optando por contenedores basados en materiales compuestos con fibra de vidrio, carbón y polímeros, capaces de retener el hidrógeno a 350 *bar* y a 700 *bar* para aplicaciones en automóviles. Por ejemplo, los depósitos montados en los Toyota Mirai cuentan con tres capas. Una capa interna hecha de un polímero plástico a base de nylon con una baja permeabilidad al hidrógeno. Una capa intermedia de resina epoxy con fibra de carbono que da la rigidez estructural al

depósito. Y por último una coraza externa fabricada con un material compuesto a base de fibra de vidrio para proteger al depósito de posibles abrasiones [44].

El hidrógeno suele comprimirse mediante compresores convencionales de pistón, por lo que su eficiencia no es muy elevada. Para comprimir 1kg de hidrógeno desde presión atmosférica hasta 200 *bar* se requieren 15MJ de energía, y para hacerlo hasta 700 *bar*, 20MJ [9]. Tomando 120 *MJ/kg* como PCI del hidrógeno, la energía invertida en su compresión supone un 12,5% y un 16,6% de la energía total que se podría obtener. Teniendo en cuenta que de un kilogramo de hidrógeno será imposible obtener 120MJ, debido al resto de pérdidas que suponen la conversión de la energía contenida en el hidrógeno a energía útil, el valor de la energía necesaria para la compresión puede llegar a significar un 30% o 40% del valor final de energía útil que se podría obtener.

### 3.2.3.- Licuefacción

La licuefacción del hidrógeno consiste en su almacenamiento en estado líquido. Para llegar a obtener hidrógeno en este estado, es necesario reducir su temperatura por debajo de los -252,87 °C. Este proceso se lleva a cabo por partes: primeramente se comprime el hidrógeno, seguidamente se enfría con nitrógeno líquido hasta 71 grados centígrados bajo cero, y finalmente se le hace expandir súbitamente, con el objetivo de que este aumento brusco de volumen haga disminuir la temperatura rápidamente, y el hidrógeno se licue (expansión Joule-Thomson). De esta manera, es posible almacenar 860 veces más energía que en el mismo depósito con hidrógeno gaseoso a presión atmosférica [9].

Esta tecnología presenta los mismos handicaps que la compresión. Al almacenar hidrógeno a alta presión y a temperatura muy baja, los depósitos de hidrógeno licuado deben estar equipados con válvulas de alivio de la presión y deben estar compuestos de materiales aislantes, a fin de mantener la temperatura del hidrógeno líquido. Estos recipientes suelen estar compuestos por dos capas de acero separadas por un aislante de hojas de aluminio y fibra de vidrio que se encuentran en condiciones cercanas al vacío ( $10^{-6}$  *mbar*), lo que convierte esta capa en un gran aislante térmico, eliminando las transmisiones de calor por conducción y convección.

Las estaciones de licuefacción solamente tienen sentido cuando esta se lleva a cabo con varias toneladas de hidrógeno al día, ya que sus dimensiones y complejidades son mucho mayores que las de compresión. Los requerimientos energéticos de la licuefacción del hidrógeno también son mayores que los de la compresión, ya que se requieren más de 30MJ de energía para el licuado de 1kg de hidrógeno [9]. Estos 30MJ pueden llegar a significar la mitad de la energía útil que podría obtenerse del hidrógeno almacenado.

El método de la licuefacción es el usado para el almacenamiento del hidrógeno presente en las misiones espaciales y en algunos aviones militares, y se aprovecha mediante su combustión directa con oxígeno para propulsar los motores. El uso de este hidrógeno en pilas de combustible queda restringido al abastecimiento de energía eléctrica y agua potable de las naves y estaciones espaciales.

### 3.2.4.- Almacenamiento en hidruros metálicos

Existen metales que, sometidos a unas determinadas condiciones de temperatura y presión, son capaces de retener grandes cantidades de hidrógeno, formando hidruros metálicos. Por ejemplo, el paladio, al enfriarse desde 245°C hasta temperatura ambiente en presencia de hidrógeno, es capaz de incorporarlo (adsorción química), formando un hidruro de paladio ( $PdH_x$ ). En el momento en el que se quiera recuperar ese hidrógeno, basta con calentar el depósito donde se encuentre el hidruro y permitir la salida del gas (desorción química).

Este método de almacenamiento de hidrógeno es mucho más seguro que los anteriores, ya que el hidruro metálico resultante no es explosivo. De esta forma, los depósitos que contienen los hidruros son mucho más simples, y por lo tanto económicos. Además, permite densidades de almacenamiento mayores a la licuefacción, almacenando más cantidad de hidrógeno en un mismo volumen. En el caso del paladio, 100 gramos de paladio pulverizado ocupan poco más de 8 cm<sup>3</sup>, pero son capaces de almacenar hasta 7 litros de hidrógeno a presión atmosférica [9].

Sin embargo, esta tecnología presenta dos inconvenientes que a día de hoy aún no han sido solventados. El primero es el gran peso que tienen los metales en comparación con otros elementos. Si se desea utilizar el hidrógeno almacenado en hidruros metálicos para aplicaciones móviles, como vehículos, el peso de los depósitos deberá disminuir, a fin de hacer más eficiente el propio automóvil. El segundo es el elevado precio del paladio, que convierte a esta tecnología en una inversión poco rentable. Sin embargo, están en investigación diferentes metales que podrían sustituirlo, tales como aleaciones de hierro y titanio ( $TiFe$ ), lantano y níquel ( $LaNi_5$ ), zirconio y magnesio ( $ZrMg_2$ )... Estos materiales deberán de ser capaces de formar hidruros y devolver el hidrógeno de manera reversible (es decir, que permitan obtener la misma cantidad de hidrógeno que se almacenó), soportar múltiples ciclos de carga y descarga, y ser estable frente a agentes como el oxígeno o la humedad.

### 3.2.5.- Almacenamiento en hidruros no metálicos

Como alternativa más ligera al almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos, se han desarrollado sistemas de almacenamiento que utilizan enlaces iónicos y covalentes, y que, por lo tanto, emplean elementos no metálicos.

Uno de los elementos empleados es el tetrahidruroaluminato de sodio ( $NaAlH_4$ ), capaz de almacenar hidrógeno y convertirse en  $NaAlH_6$ , y desprenderse de él al doparlo con pequeñas cantidades de titanio. Este ciclo químico es capaz de devolver de manera reversible un 5,6% de hidrógeno a 200°C [9].

Otro elemento no metálico utilizado para el almacenamiento de hidrógeno es el litio. Mediante la reacción entre la amida de litio ( $LiNH_2$ ) y el hidruro de litio ( $LiH$ ) es posible obtener imida de litio ( $Li_2NH$ ) e hidrógeno. Al reaccionar la imida de litio con más hidruro de litio, se obtiene nitruro de litio ( $Li_3N$ ) y más hidrógeno. La temperatura requerida para este proceso es de 400°C, y es posible obtener de manera reversible hasta un 10,4% en peso de hidrógeno [9].

Diferentes compuestos de boro también son capaces de almacenar y liberar hidrógeno a partir de su descomposición o síntesis. El tetrahidruroborato de sodio ( $NaBH_4$ ) es capaz

de liberar hidrógeno en presencia de un catalizador de rutenio; el boranazo ( $NH_3BH_3$ ) puede proporcionar hidrógeno mediante su descomposición, bien por efecto de la temperatura cuando se encuentra en estado sólido o bien por el efecto de catalizadores en estado líquido; y el tetrahidruroborato de litio ( $LiBH_4$ ) libera parte de su hidrógeno al verse sometido a temperaturas superiores a los  $650^\circ C$  y a presiones mayores que 150 bar. La capacidad de obtención de hidrógeno varía del 15% al 18% en peso en función del compuesto de boro empleado [9].

Finalmente, otro compuesto no metálico usado para el almacenamiento de hidrógeno es el hidruro mixto de litio y berilio ( $Li_3Be_2H_7$ ), capaz de almacenar un 8% en peso de hidrógeno de manera reversible, y que requiere una temperatura de desorción (liberación) de tan solo  $150^\circ C$  [9].

Como se puede comprobar a partir de las definiciones anteriores, aunque estos procesos de almacenamiento de hidrógeno requieran del uso de materiales más ligeros que los metales, la reversibilidad de los ciclos de carga y descarga es baja (10-20%). Además, la necesidad de emplear catalizadores hace que estos ciclos resulten más complejos que sus homónimos metálicos, en los que basta poner en contacto el hidrógeno con el metal.

### 3.2.6.- Almacenamiento en otras estructuras porosas

Es posible almacenar hidrógeno en otro tipo de estructuras porosas, diferentes a los metales empleados en la formación de hidruros metálicos. La gran área activa que proporcionan los microporos de estas estructuras permite una gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Uno de los elementos empleados son los materiales carbonosos, como carbón activo, nanotubos de carbono o nanofibras de grafito, que permiten el almacenamiento del hidrógeno mediante su adsorción. Sin embargo, en este almacenamiento no hay formación de hidruros metálicos, ya que la adsorción del hidrógeno se produce a causa de fuerzas electrostáticas entre los átomos de carbono y las moléculas de hidrógeno. La tecnología de almacenamiento en estructuras porosas de materiales carbonosos está poco desarrollada, y los resultados experimentales que se han podido obtener muestran una capacidad de adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono de entre el 1% y el 10% [9].

Otro tipo de estructura porosa empleada para el almacenamiento de hidrógeno son los *compuestos de coordinación microporosos* (*Metal Organic Framework, MOF*, en inglés). Estos compuestos son sólidos creados de manera que en su estructura se alternan iones metálicos con espaciadores orgánicos, permitiendo la creación de cavidades o huecos en los que se puede adsorber el hidrógeno. Un ejemplo de este tipo de estructura porosa es el *MOF-8*, constituido por clústeres de  $Zn_4O$  unidos por unidades de naftaleno, que es capaz de almacenar un 2% en peso de hidrógeno a temperatura ambiente [9].

### 3.2.7 Almacenamiento en microesferas de vidrio

Un método de almacenamiento de hidrógeno alternativo a los depósitos convencionales y a los elementos porosos es el uso de microesferas de vidrio. Estos elementos son esferas de vidrio huecas de apenas medio milímetro de diámetro, y con paredes de un grosor de micras, que poseen microporosidades. Al someterse las microesferas a una



fuelle de calor, los poros de las paredes de vidrio se dilatan, permitiendo la entrada de hidrógeno, y al enfriarse el entorno, los poros se contraen, impidiendo la salida del hidrógeno, que queda almacenado en el interior de las microesferas. Si se desea recuperar el hidrógeno, basta con volver a calentar las microesferas, que dilatarán sus poros permitiendo la salida del gas.

el porcentaje en peso de hidrógeno almacenable en este tipo de tecnología se sitúa entre el 17% y el 21% [9], y resulta un método más seguro que el almacenamiento en depósitos convencionales, ya que la cantidad de hidrógeno contenido en cada microesfera es de aproximadamente 0,00005 gramos. Sin embargo, la difusión del hidrógeno a través de los poros es lenta, por lo que el almacenamiento y recuperación del mismo requiere de varios días.

### 3.2.8.- Generación a bordo

Las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno mencionadas en los apartados anteriores presentan a día de hoy ciertos hándicaps que han impedido su desarrollo y comercialización. El confinamiento del hidrógeno, ya sea en forma líquida o gaseosa, en depósitos, representa un enorme reto tecnológico en la fabricación de los recipientes contenedores, además de requerir de una importante aportación de energía para su compresión o licuefacción. Mientras que el almacenamiento en el interior de elementos químicos presenta la problemática de su peso, en lo referente a hidruros metálicos, y de su baja reversibilidad, en lo referente a elementos no metálicos.

Vistas las taras que presenta el almacenamiento de hidrógeno, se ha planteado la idea de, en vez de almacenar el propio hidrógeno, almacenar el sustrato del cual puede extraerse. Este método consiste en emplear los procesos descritos en el apartado 3.1 de este bloque, tales como el reformado, en combustibles fósiles o biocombustibles, que pueden ser fácilmente almacenados y transportados, al existir actualmente la infraestructura adecuada para ello.

Aunque la generación a bordo a partir de combustibles presente ciertas ventajas respecto a las demás técnicas de almacenamiento de hidrógeno, presenta el principal inconveniente de tener una activación lenta, lo que dificulta su implementación en aplicaciones que requieran ciclos de encendido y apagado, como es el caso de los vehículos.

## **4.- Comportamiento ideal de las pilas de combustible**

### **4.1.- Importancia de la energía libre de Gibbs**

El comportamiento de una pila de combustible está directamente relacionado con las reacciones químicas que ocurren en ella. La magnitud usada para la cuantificación de la energía generada en estas reacciones se denomina energía libre de Gibbs, que se define como la energía (en Joules) disponible para realizar un trabajo externo, despreciando cualquier trabajo realizado por cambios de presión o volumen [3]. En el caso de las reacciones redox que ocurren en las pilas de combustible, este trabajo consiste en el movimiento de los electrones a través del circuito externo, que proporciona electricidad.

El cambio en la energía libre de Gibbs de formación de la reacción química estará directamente relacionado con el voltaje que se puede obtener de la pila.

Considerando una pila de combustible con la siguiente reacción:



El cambio en la energía libre de Gibbs de formación se definiría como el balance energético entre las especies que forman la reacción:

$$\Delta G_f = (G_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (G_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(G_f)_{\text{O}_2} \quad (\text{I-1})$$

O bien considerando la energía libre de Gibbs por mol ( $J \cdot \text{mol}^{-1}$ ):

$$\Delta \bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{g}_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{\text{O}_2} \quad (\text{I-2})$$

Siendo los parámetros  $\bar{g}_f$  las energías de formación por mol de las especies que constituyen la reacción.

En condiciones estándar ( $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ Atm}$ ) la energía libre de Gibbs de formación de elementos químicos se determina como referencia (valor cero), por lo que el cambio en la energía libre de Gibbs viene dado únicamente por la energía de formación de las moléculas de agua  $(\bar{g}_f)_{\text{H}_2\text{O}}$ , que dependerá de la temperatura y presión de trabajo.

La variación en la energía libre de Gibbs también puede ser calculada por su relación con la entalpía y la entropía, a través de la expresión:

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T \Delta \bar{s} \quad (\text{I-3})$$

Siendo  $\Delta \bar{h}_f$  el cambio en la entalpía de formación,  $\Delta \bar{s}$  la variación de la entropía y  $T$  la temperatura a la que tiene lugar la reacción.

De forma análoga a lo que ocurre con la variación de la energía libre de Gibbs de formación, los cambios en la entalpía y la entropía se describen como un balance entre las especies de la reacción:

$$\Delta \bar{h}_f = (\bar{h}_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{h}_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(\bar{h}_f)_{\text{O}_2} \quad (\text{I-4})$$

$$\Delta \bar{s} = (\bar{s})_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{s})_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(\bar{s})_{\text{O}_2} \quad (\text{I-5})$$

Donde las entalpías y entropías de cada una de las especies pueden ser calculadas como:

$$\bar{h}_f = \bar{h}_{f_{T_o}} + \int_{T_o}^T \bar{c}_p dT \quad (\text{I-6})$$

$$\bar{s} = \bar{s}_{T_o} + \int_{T_o}^T \frac{1}{T} \bar{c}_p dT \quad (I-7)$$

Siendo  $\bar{h}_{f_{T_o}}$  y  $\bar{s}_{T_o}$  la entalpía de formación y entropía en condiciones estándar (1 Atm y  $T_o = 298,15 \text{ K}$ ), que puede obtenerse en tablas termodinámicas como las que ofrece el Doctor Mike Jesercak, de la Universidad de Oklahoma [53], y  $\bar{c}_p$  la capacidad calorífica molar ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) a presión constante de las especies que conforman la reacción.

Al igual que pasa con la energía libre de Gibbs, la entalpía de formación de los elementos (en este caso el hidrógeno y el oxígeno) será cero.

Las capacidades caloríficas del hidrógeno, el oxígeno y el agua dependen directamente de la temperatura, y pueden obtenerse a partir de las siguientes expresiones empíricas, que poseen un margen de error del 0,6% en su uso con un rango de temperaturas entre 300 y 3500 K [3].

Para el hidrógeno ( $H_2$ ):

$$\bar{c}_p = 56,505 - 22222,6 \cdot T^{-0,75} + 116500 \cdot T^{-1} - 560700 \cdot T^{-1,5} \quad (I-8)$$

Para el oxígeno ( $O_2$ ):

$$\bar{c}_p = 37,432 + 2,0102 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,5} - 178570 \cdot T^{-1,5} + 2368800 \cdot T^{-2} \quad (I-9)$$

Para el vapor de agua:

$$\bar{c}_p = 143,05 - 58,04 \cdot T^{0,25} + 8,2751 \cdot T^{0,5} - 0,036989 \cdot T \quad (I-10)$$

En el [APÉNDICE I](#) de este trabajo se ofrece un ejemplo de cálculo de la variación en la energía libre de Gibbs mediante este segundo método.

#### 4.2.- Voltaje ideal o reversible

Una vez conocido como calcular el cambio en la energía libre de Gibbs, se puede relacionar con la energía eléctrica producida por la celda de combustible.

Considerando la misma reacción (A), si el proceso es reversible, es decir, no se producen pérdidas, toda la energía libre de Gibbs será convertida en electricidad.

Tal y como se ha descrito en el apartado 1.1 del Bloque I, por cada mol de hidrógeno ( $H_2$ ) usado en la reacción, el número de electrones que pasa a través del circuito externo es  $2 \cdot N_A$ , siendo  $N_A$  el número de Avogadro, es decir, el número de partículas comprendidas en un mol de átomos o moléculas ( $6,022 \cdot 10^{23}$ ). Sabiendo que  $-e$  es la carga de dichos electrones, la carga total que fluye se define como  $-2N_A e$ . El producto entre el número de Avogadro y la carga de un electrón se denomina constante de Faraday ( $F$ ), y se define como la cantidad de carga eléctrica (en valor absoluto) en un mol de electrones:

$$F = |N_A \cdot -e| = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{elec}{mol} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \frac{C}{elec} = 96485,33289 \frac{C}{mol} \quad (I-11)$$

Considerando  $E$  el voltaje de la pila de combustible, el trabajo eléctrico realizado debido al movimiento de los electrones a través del circuito externo resulta  $-2FE$ , expresado en Joules partido mol:

$$[F \cdot E] = \frac{C}{mol} \cdot V = \frac{A \cdot s}{mol} \cdot V = \frac{W \cdot s}{mol} = \frac{Joules}{mol} \quad (I-12)$$

Volviendo al concepto inicial, en el que se ha determinado que en un proceso reversible, sin pérdidas, toda la energía libre de Gibbs se puede equiparar al trabajo eléctrico realizado:

$$-2FE = \Delta \bar{g}_f \quad (I-13)$$

Por lo tanto, el voltaje reversible puede despejarse como:

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F} \quad (I-14)$$

En el caso de tener una reacción diferente a la que se ha tomado como ejemplo, deberían adaptarse de la ecuación I-14 los valores del cambio en la energía libre de Gibbs y el número de electrones que fluye por el circuito externo (2 en la ecuación I-14).

Nótese que el cambio en la energía libre de Gibbs depende directamente de la temperatura. Por lo tanto, dependiendo del valor de temperatura al que opere la pila de combustible, el voltaje reversible (máximo) obtenible será diferente. A continuación se muestra una tabla con los valores más característicos de temperatura de operación, el cambio en la energía libre de Gibbs producido y el voltaje reversible obtenido para una pila de combustible que emplee solamente hidrógeno y oxígeno:

Estado del producto obtenido (H <sub>2</sub> O)	Temperatura (°C)	$\Delta \bar{g}_f \left( \frac{kJ}{mol} \right)$	E (V)
Líquido	25	-237,2	1,229
Líquido	80	-228,2	1,18
Gas	80	-226,1	1,17
Gas	100	-225,2	1,17
Gas	200	-220,4	1,14
Gas	400	-210,3	1,09
Gas	600	-199,6	1,04
Gas	800	-188,6	0,98
Gas	1000	-177,4	0,92

**Tabla I-5.** Energías libres de Gibbs y voltajes reversibles para pilas de hidrógeno. Adaptado de [3].

### 4.3.- Efecto de la presión y las concentraciones

La temperatura no es el único factor que afecta en el cambio en la energía libre de Gibbs. La presión y las concentraciones de los reactantes y del producto obtenido en la reacción redox también juegan un papel importante en la determinación del trabajo eléctrico proporcionado por la pila.

Cada uno de los reactantes y productos de una reacción tiene asociado un nivel de actividad. En el caso de gases con un comportamiento ideal, esta actividad se puede definir como:

$$a = \frac{p}{p^0} \quad (\text{I-15})$$

Siendo  $p$  la presión parcial del gas y  $P$  la presión estandar o de referencia ( $0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ Atm}$ ).

Tomando como ejemplo una reacción del tipo  $jJ + kK \rightarrow mM$ , las actividades de las especies que intervienen en la reacción química modifican el cambio en la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^0 - R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{a_J^j \cdot a_K^k}{a_M^m} \right) \quad (\text{I-16})$$

Siendo  $\Delta \bar{g}_f^0$  el cambio en la energía libre de Gibbs de formación a presión estándar y a una temperatura determinada (valores de la tercera columna de la Tabla I-5).

Tomando la reacción química de una pila de hidrógeno (A), la ecuación I-16 quedaría como:

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^0 - R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0,5}}{a_{H_2O}} \right) \quad (\text{I-17})$$

Habiendo determinado en el apartado 1.2 (ecuación I-13) que  $\Delta \bar{g}_f = -2FE$ , se obtiene:

$$-2FE = \Delta \bar{g}_f^0 - R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0,5}}{a_{H_2O}} \right) \quad (\text{I-18})$$

Pudiéndose aislar  $E$  como:

$$E = -\frac{\Delta \bar{g}_f^0}{2F} + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0,5}}{a_{H_2O}} \right) \quad (\text{I-19})$$

El término  $-\Delta \bar{g}_f^0/2F$  es el voltaje reversible a presión estándar (valores de la cuarta columna de la Tabla I-5), y que se representa como  $E^0$ , quedando la expresión anterior como:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0,5}}{a_{H_2O}} \right) \quad (\text{I-20})$$

Las ecuaciones anteriores se denominan *ecuaciones de Nernst*, y el potencial calculado con ellas *voltaje de Nernst*, que se define como el voltaje reversible de una celda de combustible que existiría a unas condiciones de temperatura y presión determinadas [3].

En pilas de combustible de alta temperatura (como las SOFC) y considerando la reacción (A), se puede asumir que el vapor de agua resultante de dicha reacción se comporta como un gas ideal, y por lo tanto su actividad y la de los reactivos pueden ser calculadas como:

$$a_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p^0}, \quad a_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p^0}, \quad a_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p^0} \quad (I-21)$$

Y, por lo tanto, la ecuación de Nernst se convierte en:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \left( \frac{\frac{p_{H_2}}{p^0} \cdot \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p^0}}}{\frac{p_{H_2O}}{p^0}} \right) \quad (I-22)$$

En el caso de que las presiones parciales de las especies fueran dadas en bares, la presión  $P^0$  equivaldría a 1 bar, simplificando la expresión I-22 a:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \left( \frac{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad (I-23)$$

La ecuación de Nernst ofrece una relación entre el voltaje ideal  $E^0$ , ofrecido por una pila de combustible reversible a presión estándar y a una determinada temperatura, con el voltaje ideal de equilibrio de la pila  $E$ , ofrecido por una pila de combustible a una determinada temperatura y presión parcial de sus reactantes y productos [1].

#### 4.4.- Estudio del voltaje de Nernst

El voltaje de Nernst, también conocido como voltaje en circuito abierto, está directamente relacionado con la concentración de los reactantes usados. El máximo voltaje de Nernst se obtendrá cuando los reactivos, tanto en el ánodo como en el cátodo, sean puros. Si el cátodo está al aire libre, alimentado por aire en vez de por oxígeno puro, o si el fuel que alimenta el ánodo es otro que puro hidrógeno, el potencial de la celda disminuirá.

Otro aspecto que tiene gran influencia en el voltaje en circuito abierto es el caudal de los reactivos que alimentan la pila, que está directamente relacionado con sus presiones parciales. Si los flujos son constantes, a medida que se pide más corriente a la pila, el hidrógeno y oxígeno que reaccionarán serán mayores, disminuyendo sus presiones parciales en el interior de la pila. De esta manera, el voltaje de Nernst decrecerá a medida que se aumenta la demanda de corriente. A estequiometrias muy elevadas, el voltaje de Nernst ( $E$ ) obtenido será mayor al voltaje reversible ( $E^0$ ), pero nunca superando el límite de los 1,229V. Si existe una estequiometría constante en la pila, los flujos molares de los reactivos aumentarán a medida que la pila requiera más cantidad de estos, con lo que también lo harán sus presiones parciales. De esta manera, el voltaje

de Nernst se mantendrá constante dentro del rango de densidades de corriente al que opere la pila.

#### 4.5.- Eficiencia

La definición por excelencia de la eficiencia de un proceso de conversión de energía es la relación entre la energía primaria disponible y la energía útil conseguida. Asimismo, en el caso de una placa fotovoltaica, se podría comparar la irradiación solar que percibe y la energía eléctrica capaz de proporcionar, o en el caso de una máquina térmica, se podría implementar el rendimiento de Carnot para describir la máxima eficiencia del proceso.

En el caso de las pilas de combustible, no resulta tan clara la relación energética establecida para los dos casos anteriores. Si se definiera el rendimiento como la relación entre la energía disponible (Gibbs) y la energía eléctrica producida, la eficiencia límite se situaría en el 100% para una pila de combustible que operara reversiblemente. Con el fin de evitar esto, y ya que la pila de combustible utiliza reactivos que podrían ser quemados (en un proceso de combustión) para obtener energía en vez de realizar una conversión electroquímica, se compara la energía eléctrica producida con el calor que se hubiera emitido quemando dichos reactivos.

La energía calorífica emitida por una combustión puede definirse como el cambio en la entalpía de formación de las especies que intervienen. Al igual que pasa con el cambio en la energía libre de Gibbs, el cambio en la entalpía de formación es negativo cuando se emite energía, por lo que la eficiencia de una pila de combustible puede ser expresada como:

$$\eta_{fc} = \frac{-2FE}{-\Delta \bar{h}_f} = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{-\Delta \bar{h}_f} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \quad (I-24)$$

En condiciones estándar (25°C y 0,1 MPa) la entalpía de formación del agua líquida (considerando el poder calorífico superior<sup>5</sup>) es de 285,83 kJ/mol [53], y el cambio en la energía libre de Gibbs que se experimenta es de 237,2 kJ/mol, por lo tanto, la máxima eficiencia de una pila de combustible operando de manera reversible con puro hidrógeno y oxígeno en condiciones estándar es de:

$$\eta_{fc} = \frac{237,2}{285,83} \approx 0,83 = 83\% \quad (I-25)$$

Este valor de máxima eficiencia es normalmente conocido como *eficiencia termodinámica* [3]. Sin embargo, en el caso de reacciones electroquímicas diferentes a la de formación del agua, podría darse el caso de que el cambio en la energía libre de

---

<sup>5</sup>El poder calorífico se puede definir como la cantidad de calor (energía) que entrega un kilogramo, metro cúbico, mol... de combustible al oxidarse completamente. En el poder calorífico superior, se cuenta con la energía provocada por la condensación del vapor de agua generado en la reacción (calor latente), mientras que en el poder calorífico inferior, se considera que este calor latente no es recuperable, debido a que el vapor de agua no condensa. El uso del poder calorífico superior representa añadir aproximadamente 540 kcal/kg [34] a la energía entregada por la combustión, por lo que su uso implica la obtención de rendimientos inferiores que con el poder calorífico inferior.

Gibbs de formación fuera mayor que su cambio en la entalpía de formación. En consecuencia, la eficiencia máxima o ideal superaría el 100%. Este es el caso, por ejemplo, de la oxidación del carbono, que tiene como producto el dióxido de carbono (gas), donde la energía libre de Gibbs de formación es de -394,38 kJ/mol [53], y el cambio en la entalpía de formación de -393,5 kJ/mol [53].

Por conveniencia, la eficiencia de una pila de combustible suele expresarse como la relación entre el voltaje ideal de la pila y el voltaje que realmente proporciona (energía útil). El voltaje que la pila es capaz de proporcionar en unas condiciones de trabajo específicas estará sujeto a pérdidas, que son el objeto de discusión del apartado 2 de este bloque. Por lo tanto, se podrá distinguir entre un voltaje de celda ideal ( $V_{ideal}$ ) procedente de la energía libre de Gibbs, y un voltaje real ( $V$ ), que será el suministrado por cada celda de la pila. Dicho esto, la eficiencia queda como:

$$\eta_{fc} = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta \bar{h}_f} = \frac{V \cdot I}{\frac{\Delta \bar{g}_f}{0,83}} = \frac{V \cdot I}{\frac{V_{ideal} \cdot I}{0,83}} = \frac{0,83 \cdot V}{V_{ideal}} \quad (I-26)$$

Sabiendo que el voltaje ideal de una celda de una pila de combustible es aquel obtenido operando de manera reversible en condiciones estándar (1,229V), la definición de eficiencia de la ecuación I-26 quedaría simplificada como:

$$\eta_{fc} = \frac{0,83 \cdot V}{1,229} = 0,675 \cdot V \quad (I-27)$$

Esta expresión se ha obtenido considerando que todo el hidrógeno introducido en la pila es convertido en agua. Sin embargo, siempre hay una pequeña cantidad que no reacciona, ya que o bien escapa por la salida del ánodo, o bien es capaz de traspasar el electrolito (como átomo neutro) y juntarse con el oxígeno en el cátodo. Estas pérdidas en el hidrógeno son denominadas por la literatura como *fuel utilization*, y se definen como la relación entre el hidrógeno que reacciona ( $r$ ) y aquel que ha sido introducido a la pila ( $in$ ).

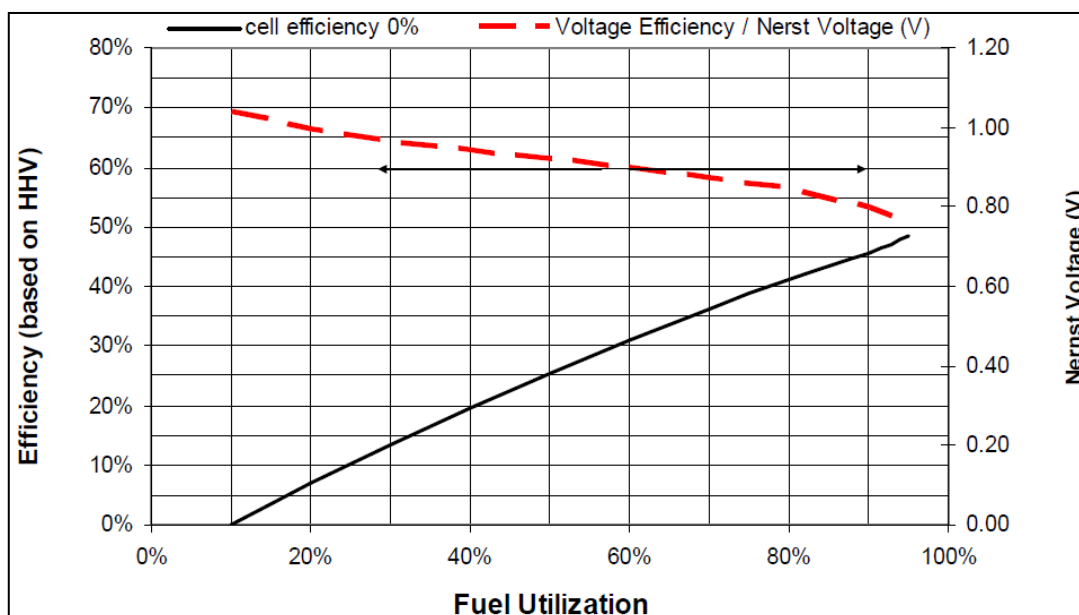
$$U = \frac{q_{H_2}^r}{q_{H_2}^{in}} = 1 - q_{H_2}^{out} \quad (I-28)$$

En consecuencia:

$$\eta_{fc} = 0,675 \cdot V \cdot U \quad (I-29)$$

El *uso del fuel* suele situarse entre el 80% y el 95%. Resulta fácil observar que a medida que sube el tanto por ciento de utilización de hidrógeno la eficiencia de la pila se incrementa. Sin embargo, el voltaje de Nernst ofrecido por la pila disminuye, debido a la pérdida de actividad de los reactantes. La siguiente figura ilustra la dependencia del uso del fuel en la eficiencia de la pila (curva negra) y en el voltaje de Nernst (curva roja).





**Fig. I - 19.** Efecto del uso del fuel en la eficiencia de la pila y en el voltaje de Nernst de una pila SOFC operando a 800°C y con una concentración inicial de 50% de hidrógeno en el fuel. [1]

En la figura II-1 se puede apreciar, tal y como se ha comentado en el apartado 1.4, como el voltaje de Nernst va disminuyendo a medida que el tanto por ciento de hidrógeno que reacciona respecto al total de hidrógeno introducido va aumentando.

#### 4.6.- Vida útil

Tal y como se ha comentado en el bloque anterior, una pila de combustible debería funcionar indefinidamente, siempre y cuando sus reactantes sean correctamente proporcionados y los productos debidamente retirados (así como el calor generado). En la práctica, la eficiencia de la pila de combustible disminuye con el paso del tiempo. Éste declive de la eficiencia provoca que la pila no sea capaz de proporcionar el mismo potencial que antaño.

La principal causa de esta disminución en la eficiencia es la disminución en la actividad de los catalizadores [2], empleados para facilitar y así acelerar las reacciones químicas que tiene lugar en los electrodos de la pila. Debido al paso de los años, los catalizadores pueden cristalizarse, disolverse en el electrolito, contaminarse por el efecto de especies nocivas o corroerse. Todos estos procesos hacen que su conductividad iónica puede verse reducida. Otros obstáculos que puede encontrarse la eficiencia de la pila son la corrosión de partes estructurales de la celda de combustible o la pérdida del sellado de estas partes, que propiciaría fugas de especies y el deterioro de los materiales situados en su interior.

Otros aspectos que pueden contribuir en el descenso del voltaje que puede proporcionar la pila son las interrupciones periódicas y los cambios en la temperatura de operación. Actualmente, se están investigando todas estas causas (y más) de disminución de la eficiencia de las pilas de combustible, con el fin de poder reducir sus efectos.

## 5.- Comportamiento real de una pila de combustible

En el momento en el que se pone la pila de combustible a funcionar, los voltajes obtenidos pueden llegar a diferir mucho de aquellos que se han determinado como ideales. En el apartado anterior, se ha podido distinguir entre el voltaje reversible o máximo, y el voltaje de Nernst, que supone una primera pérdida debido a las concentraciones y presiones de los reactivos y productos que forman la reacción redox. La realidad es que deben considerarse pérdidas adicionales, que dependerán de la zona de trabajo de la pila.

Con el fin de proporcionar una primera visión de estas pérdidas, también conocidas como sobrevoltajes, polarizaciones o irreversibilidades, se muestra en forma de gráfico la relación entre el voltaje y la corriente eléctrica demandada (curva de polarización) de una pila de combustible de baja temperatura y una de alta temperatura. Ambas pilas se encuentran a presión atmosférica.

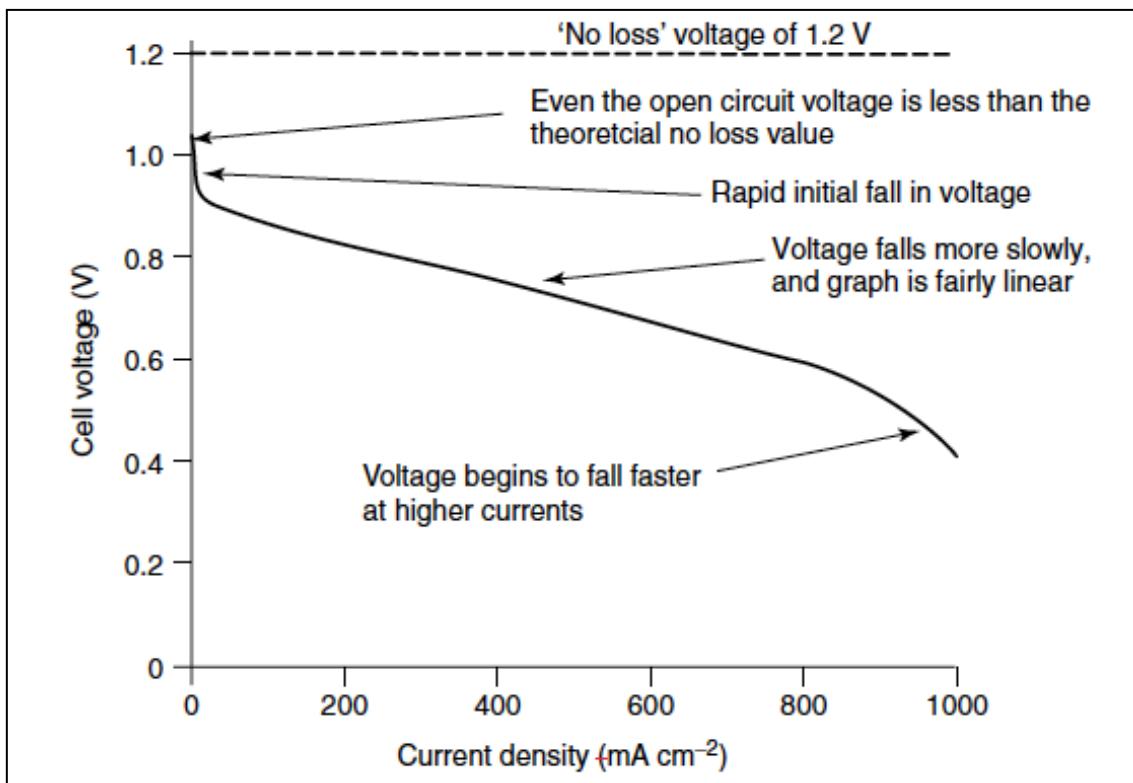
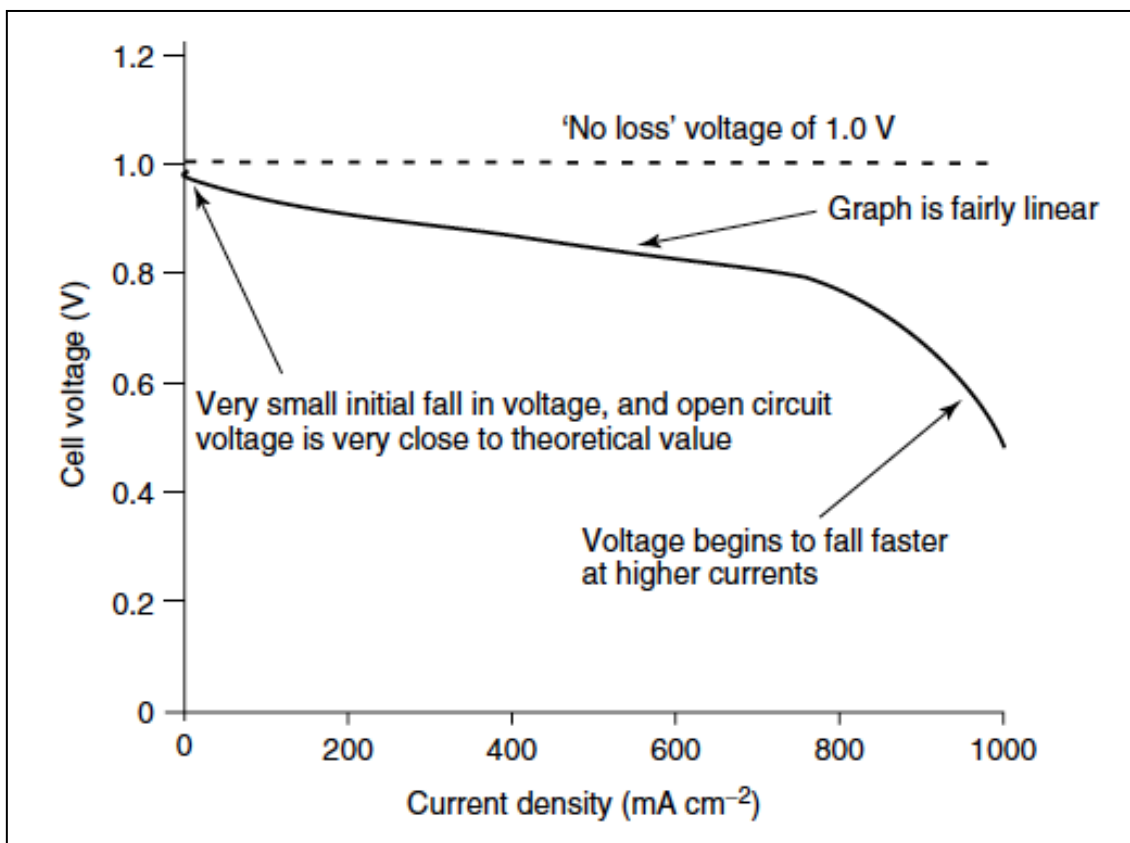


Fig. I - 20. Curva de polarización de una pila de combustible de baja temperatura [3].



**Fig. I - 21.** Curva de polarización de una pila de combustible de alta temperatura [3].

En ambos gráficos se puede observar como la pila nunca trabaja con valores de voltaje reversible. El voltaje en circuito abierto (cuando la corriente es cero) siempre es menor que el voltaje ideal o reversible. Este aspecto es más marcado en el caso de las pilas de baja temperatura, donde el voltaje reversible a 25°C sería 1,229 V (Tabla I-5), pero en circuito abierto se obtendrían valores poco por encima de 1 V. En cambio, operando a alta temperatura (800°C), el voltaje reversible sería de 0,98 V (Tabla I-5), mientras que en circuito abierto se podrían obtener valores muy cercanos (pero nunca iguales).

A medida que sube la corriente demandada a la pila el valor de voltaje que este dispositivo es capaz de proporcionar disminuye. Mientras que en las pilas de baja temperatura este descenso es más pronunciado al principio (pérdidas por activación), cuando se trabaja a altas temperaturas, la pila se ve mucho menos afectada por esta polarización inicial, y su descenso es prácticamente lineal. La conocida como curva de polarización, sigue avanzando, descendiendo de forma lineal, debido a la resistencia al flujo de los electrones e iones que ofrecen los elementos de la pila (pérdidas óhmicas). Finalmente, la curva desciende de manera más pronunciada. Se ha llegado a la zona donde la pila no puede ofrecer mayor corriente, debido básicamente a la saturación de las capas difusoras de la celda, que no permiten un mayor flujo de reactivos que acelere la reacción (pérdidas por concentración).

A continuación se describe con más detalle el efecto de las tres principales irreversibilidades presentes en el funcionamiento de una pila de combustible.

### 5.1- Pérdidas por activación

Las pérdidas por activación están causadas por la lentitud de las reacciones que tienen lugar en la pila. El aspecto fundamental de estas reacciones es el intercambio de electrones, que conduce a la producción de iones de hidrógeno y oxígeno. La partición de las moléculas de  $H_2$  y  $O_2$  requiere una energía de activación inicial, que puede conseguirse a costa de la substracción de un pequeño voltaje del que sería el voltaje producido por la pila.

Tal y como se ha comentado anteriormente, las pérdidas por activación son menos acentuadas en las pilas de alta temperatura, ya que la energía de activación necesaria es mucho menor que en las pilas de baja temperatura.

De manera experimental, la ecuación de *Butler-Volmer* ofrece una relación entre la densidad de corriente ( $i$ ) y las pérdidas por activación ( $\eta_{act}$ ):

$$i = i_o \cdot \left( e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_{act}}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_{act}}{RT}} \right) \quad (I-30)$$

Siendo:

- $i_o$ : densidad de corriente de intercambio de electrones [usualmente en  $mA \cdot cm^{-2}$ ].
- $\alpha$ : coeficiente de transferencia de electrones (normalmente entre 0,1 y 0,5).
- $n$ : número de electrones en movimiento implicados.
- $F$ : constante de Faraday ( $96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).
- $\eta_{act}$ : pérdidas por activación [V].
- $R$ : constante de los gases ideales ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).
- $T$ : temperatura a la que tiene lugar la reacción [K].

La ecuación de *Butler-Volmer* puede simplificarse en función de si la pila se encuentra operando en la zona de baja densidad de corriente o en la zona de alta densidad de corriente, con el fin de obtener resultados más precisos [4].

En la zona de baja densidad de corriente, donde  $e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_{act}}{RT}} \ll 1$  y  $e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_{act}}{RT}} \ll 1$ , la ecuación de *Butler-Volmer* puede simplificarse como:

$$i \approx i_o \cdot \frac{n \cdot F \cdot \eta_{act}}{RT} \quad (I-31)$$

Y despejando:

$$\eta_{act} \approx \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \frac{i}{i_o} \quad (I-32)$$

Se observa como en esta zona de la curva de polarización, las pérdidas por activación dependen linealmente de la densidad de corriente proporcionada por la pila de combustible.

En la zona de alta densidad de corriente, donde  $e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_{act}}{RT}} \gg 1$ , la ecuación de *Butler-Volmer* puede simplificarse como:

$$\eta_{act} \approx \frac{RT}{n \cdot \alpha \cdot F} \cdot \ln(i) - \frac{RT}{n \cdot \alpha \cdot F} \cdot \ln(i_o) = \frac{RT}{n \cdot \alpha \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_o}\right) \quad (I-33)$$

Esta simplificación es denominada ecuación de *Tafel*.

La densidad de corriente de intercambio de electrones del ánodo y del cátodo puede ser expresada en función de la composición de los gases reactantes [6], mediante la ley de Arrhenius<sup>6</sup>:

$$i_{oc} = \gamma_c \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}}\right)^{0,25} \cdot e^{-\frac{E_{actc}}{RT}} \quad (I-34)$$

$$i_{oa} = \gamma_a \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}}\right) \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}}\right) \cdot e^{-\frac{E_{acta}}{RT}} \quad (I-35)$$

Donde:

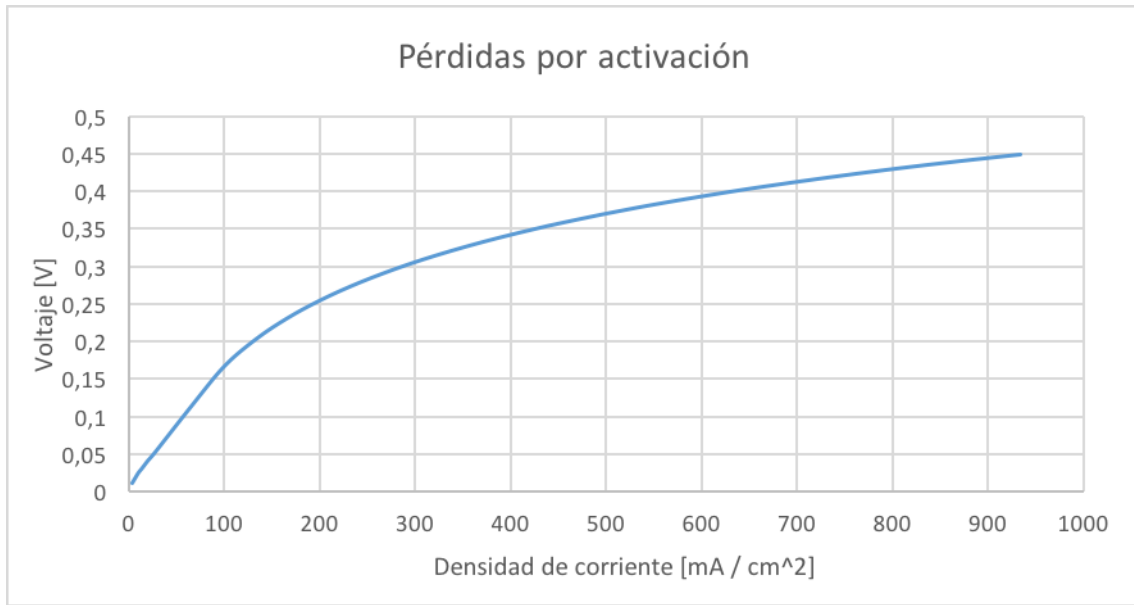
- $\gamma$ : coeficiente fenomenológico [usualmente en  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
- $P_{ref}$ : presión de referencia [1 Bar]
- $E_{act}$ : energía de activación del proceso

Por lo tanto, las pérdidas de activación totales (suma del cátodo y el ánodo) quedarían como:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{4 \cdot \alpha_c \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{oc}}\right) + \frac{RT}{2 \cdot \alpha_a \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{oa}}\right) \quad (I-36)$$

Descrita por las dos simplificaciones de la ecuación de *Butler-Volmer*, las pérdidas por activación pueden representarse en función de la densidad de corriente ofrecida por la pila de la siguiente manera.

<sup>6</sup>La ley de Arrhenius es una expresión matemática que se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad de una reacción química con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esa reacción. Es decir, proporciona dependencia de la constante de velocidad  $k$  de reacciones químicas a una temperatura  $T$  y energía de activación  $E_a$ , de acuerdo con:  $k(T) = A \cdot e^{E_a/RT}$ .



**Fig. I - 22.** Pérdidas por activación en función de la densidad de corriente. Realizado con Excel.

Los datos para la elaboración de la curva son los mismos tomados en el modelo *Integrated Planar-Solid Oxide Fuel Cell (IP-SOFC)* realizado por Simone Grosso, Laura Repetto y Paola Costamagna, y explicado en el capítulo 6 de [6]. Se han considerado 900°C como temperatura de operación.

Parámetro	Valor	Unidades
$\gamma_a$	$55 \cdot 10^8$	$A \cdot m^{-2}$
$\gamma_c$	$70 \cdot 10^8$	$A \cdot m^{-2}$
$E_{act_a}$	$100 \cdot 10^3$	$J \cdot mol^{-1}$
$E_{act_c}$	$120 \cdot 10^3$	$J \cdot mol^{-1}$
$P_{ref}$	1	Bar
$\alpha_c$	0,3	-
$\alpha_a$	0,5	-

**Tabla I-6.** Valores para el cálculo de las densidades de corriente de intercambio de electrones [6].

La transición entre la fórmula usada en la zona de alta densidad de corriente y la usada en la zona de baja densidad de corriente puede no ser "limpia" operando a altas temperaturas, por lo que trabajos como los de Abraham Gebregergis et. al [28] ofrecen un método alternativo, ya que aseguran que para densidades de corriente menores a 4 veces  $i_o$  el uso de la ecuación de *Tafel* presenta demasiado error. Con el fin de evitar cometer un error excesivo y sabiendo que la ecuación de *Tafel* no puede ser utilizada cuando  $i < i_o$ , se propone usar:

$$\eta_{act} = \frac{R \cdot T}{n \cdot \alpha \cdot F} \sinh^{-1} \left( \frac{i}{2 \cdot i_o} \right) \quad (I-37)$$

Las pérdidas por activación pueden reducirse incrementando el valor de la densidad de corriente de intercambio de electrones ( $i_o$ ). Esto puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos:

- Uso de catalizadores más efectivos, que mejora el transporte de los electrones a través de las diferentes capas de la celda de combustible.
- Aumentando el área efectiva de la celda.
- Aumentando las concentraciones de los reactantes, por ejemplo, empleando oxígeno e hidrógeno puros. De esta manera, los huecos del catalizador están ocupados de forma más eficiente.
- Aumentando la presión del sistema, que favorece la ocupación de los huecos de los catalizadores.

## 5.2.- Pérdidas por concentración o debidas al transporte

Las pérdidas por concentración son comúnmente asociadas a una reducción de la presión parcial de los reactantes (oxígeno e hidrógeno) de la pila, que provoca una disminución del voltaje que esta es capaz de proporcionar. Estas pérdidas pueden dividirse en dos partes fácilmente diferenciables.

Por un lado, existe una reducción del voltaje debida a la reducción de la presión parcial de los reactantes a medida que se le pide más corriente a la pila. Como se podrá comprobar más adelante, la cantidad de oxígeno e hidrógeno que reaccionan en la pila depende directamente de la corriente suministrada, por lo que, si los flujos molares se mantienen constantes, cuando la pila trabaje en zonas de alta densidad de corriente el caudal suministrado puede no ser suficiente para proporcionar los reactantes necesarios. Este primer elemento es descrito por la segunda parte de la ecuación de Nernst, donde se relacionan las presiones parciales de los reactivos y los productos. Al aumentar la demanda de corriente (y por tanto el flujo de reactante que reacciona) las presiones parciales de los reactantes disminuyen, mientras que las de los productos aumenta.

Por otro lado, las capas difusoras de los electrodos de la celda de combustible tienen una velocidad máxima a la cual pueden transportar los reactantes, provocando que, al llegar a ese límite de velocidad, el flujo de especies que reacciona no aumente a medida que se pide más corriente a la pila, por lo que el voltaje que esta puede suministrar disminuye. Este segundo aspecto de las pérdidas por concentración es llamado por algunos autores como pérdidas debidas al transporte (*mass transport losses*).

En resumen:

$$\eta_{con} = \left| \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right) \right| + \eta_{trans} \quad (I-38)$$

Normalmente, cuando se habla de pérdidas por concentración, se está refiriendo al término asociado a las pérdidas por el transporte de los reactantes ( $\eta_{trans}$ ), por lo que en este apartado se considerará solamente el cálculo de este término.

A partir de la ecuación de Nernst (I-20), puede aislarse la presión parcial del hidrógeno:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln(P_{H_2}) \quad (I-39)$$

Por lo que un cambio en esta presión parcial (de  $P_1$  a  $P_2$ ) puede describirse como:

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln(P_2) - \frac{RT}{2F} \ln(P_1) = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (I-40)$$

Debe añadirse a este razonamiento un concepto llamado densidad de corriente límite (*limiting current density*), que se define como la densidad de corriente a la cual el consumo de fuel de la pila es igual a la velocidad máxima que las capas difusoras permiten su transporte. Es decir, todo el fuel suministrado a la pila reacciona. En este instante, la presión parcial del fuel cae a cero, y así lo hace también el voltaje.

Si se asume que la caída de presión es lineal hasta llegar a cero, la presión  $P_2$  a cualquier valor dado de densidad de corriente se puede definir como:

$$P_2 = P_1 \cdot \frac{i_L - i}{i_L} = P_1 \cdot \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (I-41)$$

Si se sustituye el valor de  $P_2$  en la ecuación I-39, se obtiene:

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_1 \cdot \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right)}{P_1} \right) = \frac{RT}{2F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (I-42)$$

El valor obtenido al variar la presión parcial del fuel utilizado en la pila es la disminución de voltaje experimentado a causa de las pérdidas por concentración debidas al transporte. Es importante observar que se trata de una variación de voltaje negativa (se está reduciendo el potencial), por lo que si se quiere convertir la expresión I-41 en un valor de pérdidas se debe añadir un negativo para transformar el resultado a un valor positivo.

$$\eta_{con} = -\frac{RT}{2F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (I-43)$$

Nótese que la fórmula I-42 es válida en el caso del hidrógeno ( $H_2$ ), donde los electrones participan en la reacción ( $n$ ) son 2. Por lo tanto, de forma genérica se puede afirmar que:

$$\eta_{con} = -\frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (I-44)$$

El valor de la densidad de corriente límite depende de la presión parcial de los reactantes y la difusividad de los electrodos involucrados. Al igual que puede distinguirse entre pérdidas por concentración localizadas en el ánodo y aquellas localizadas en el cátodo, el cálculo de la densidad de corriente límite debe realizarse para cada una de las dos zonas de la celda de combustible.



En [4] se ofrecen las siguientes ecuaciones para el cálculo de este parámetro:

$$i_{L_a} = \frac{2 \cdot P_{H_2} \cdot D_{eff_a}}{C \cdot l_a} \quad (I-45)$$

$$D_{eff_a} = \frac{V_a \cdot D_{H_2-H_2O}}{\tau_a} \quad (I-46)$$

$$i_{L_c} = \frac{P_{O_2} \cdot D_{eff_c}}{C \cdot l_c} \cdot \frac{P}{P - P_{O_2}} \quad (I-47)$$

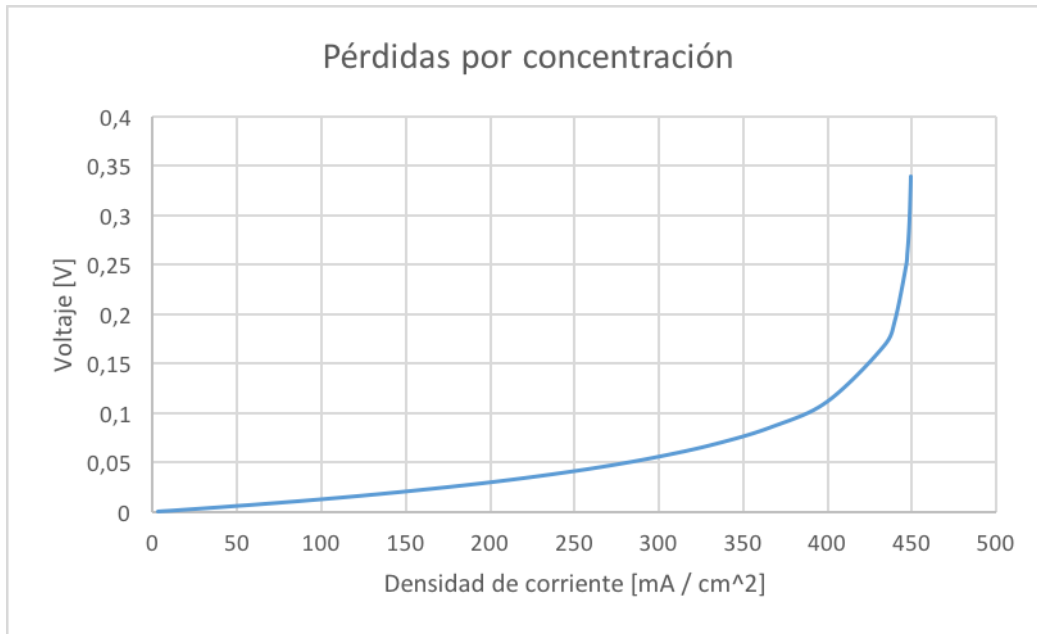
$$D_{eff_c} = \frac{V_c \cdot D_{O_2-N_2}}{\tau_c} \quad (I-48)$$

Donde:

- $D_{eff_x}$  es la difusividad efectiva del electrodo.
- $l_x$  es la anchura del electrodo.
- $P$  es la presión atmosférica del aire.
- $V_x$  es la porosidad de los electrodos.
- $\tau_x$  es la tortuosidad de los electrodos.

La densidad de corriente límite también puede obtenerse de forma experimental, aunque eso requeriría la destrucción de unas cuantas celdas, ya que deberían ser sometidas a altos valores de densidad de corriente hasta que el voltaje proporcionado cayera hasta cero y la celda se inutilizara.

A continuación se muestra la forma característica que tienen este tipo de pérdidas frente al aumento de la densidad de corriente demandada a la pila. Nótese como el valor de las pérdidas por concentración se dispara al aproximarse al valor de densidad de corriente límite, que en este caso se ha tomado como  $450 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .



**Fig. I - 23.** Pérdidas por concentración en función de la densidad de corriente. Realizado con Excel.

Tal y como puede deducirse de la fórmula que describe las pérdidas de concentración debidas al transporte, estas pueden ser reducidas consiguiendo mayores densidades de corriente límite. Las pérdidas por concentración a un mismo valor de corriente demandada serán menores en un sistema con una densidad de corriente límite mayor. Este aumento pasa inexorablemente por mejorar la capacidad difusora de los electrodos y disminuir su anchura. Además, al igual que ocurre con las pérdidas por activación, una mayor presión de trabajo proporcionará menores pérdidas, al facilitar el proceso de difusión de los reactantes a través de los electrodos.

### 5.3.- Pérdidas óhmicas

Toda la materia, exceptuando aquellos materiales considerados superconductores, ofrece una resistencia al movimiento de cargas eléctricas, y las pilas de combustible no son una excepción. Este comportamiento puede ser descrito por la Ley de Ohm, que relaciona la resistencia eléctrica con el voltaje y la intensidad:

$$V = I \cdot R \quad (\text{I-49})$$

En las celdas de combustible, las pérdidas óhmicas son causadas por la resistencia que ofrece el electrolito al paso de iones o protones (dependiendo del tipo de pila) y la resistencia que ofrecen los electrodos al flujo de electrones. Por lo tanto, este valor de pérdidas puede describirse como:

$$\eta_{ohm} = I \cdot R \quad (\text{I-50})$$

Siendo  $I$  la intensidad que proporciona la pila y  $R$  la resistencia total de esta. Este último término incluye las resistencias iónicas y electrónicas (debidas al electrolito y a los electrodos respectivamente), además de un parámetro denominado resistencia de contacto [4] que incluye cualquier otro tipo de pérdida por contacto, como la resistencia que ofrecen las interconexiones entre celdas. Por lo tanto, la resistencia total de la pila de combustible podría calcularse como:

$$R_{pc} = l_e \cdot \rho_e + l_c \cdot \rho_c + l_a \cdot \rho_a + R_{contacto} \quad (I-51)$$

Siendo:

- $l_x$  las anchuras del electrolito ( $e$ ), el cátodo ( $c$ ) y el ánodo ( $a$ ) en centímetros.
- $\rho_x$  las resistividades del electrolito ( $e$ ), el cátodo ( $c$ ) y el ánodo ( $a$ ) en  $\Omega \cdot cm$ .
- $R_{contacto}$  cualquier otra resistencia por contacto, en  $\Omega \cdot cm^2$ .

Como puede deducirse a través el análisis dimensional de la ecuación, el valor de resistencia obtenido tiene las unidades de  $\Omega \cdot cm^2$ , y es conocida como resistencia específica (*Area Specific Resistance, ASR* en inglés). Por consiguiente, podrán obtenerse las pérdidas óhmicas de la pila de combustible multiplicando la *ASR* por la densidad de corriente  $i$  proporcionada por el sistema (en  $A \cdot cm^{-2}$ ).

$$\eta_{ohm} = i \cdot ASR \quad (I-52)$$

A la práctica, las características de los materiales que componen una pila de combustible dependen del diseño de la misma y de las condiciones de operación, como pueden ser la presión o la temperatura. Con el fin de poder obtener un valor de la resistencia del sistema más preciso que el obtenido mediante fórmulas y valores teóricos, se puede realizar una espectroscopia de la impedancia. Esta técnica mide la impedancia del sistema en función de la frecuencia del campo externo al que se somete el sistema. La resistencia óhmica de la pila de combustible será el valor real de la impedancia cuando su parte imaginaria sea cero.

El siguiente gráfico muestra un ejemplo de espectroscopia de la impedancia realizada a una pila SOFC que opera a 850°C. Las diferentes curvas se corresponden a los diferentes tipos de fuel usados en la pila, pero en todos los casos el valor de la resistencia ( $R_s$ ) resulta ser el mismo. De esta manera, se puede concluir que la resistencia óhmica de la pila de combustible no se ve afectada por las concentraciones de los gases.

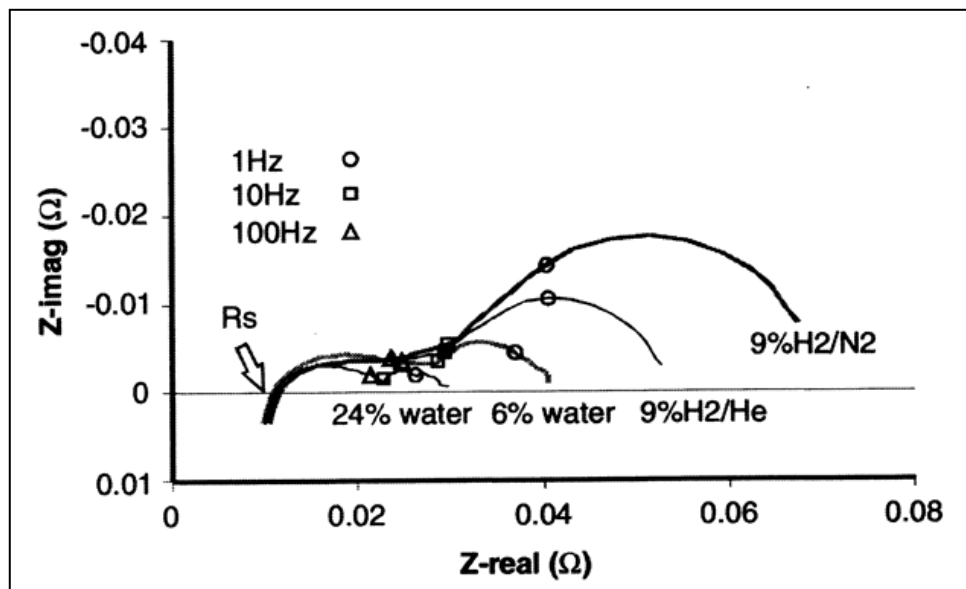


Fig. I - 24. Espectroscopia de la impedancia de una pila SOFC a 850°C y con diferentes fueles [1].

Las pérdidas óhmicas pueden ser especialmente importantes en aquellas pilas que trabajan a altas temperaturas, ya que la resistividad de los materiales que las componen aumenta. Con el fin de reducir el valor de esta polarización se puede optar por escoger electrodos y electrolitos con el máximo valor de conductividad posible o bien reducir su anchura al máximo. Sin embargo, en el caso del electrolito, se debe garantizar una anchura mínima que evite cualquier posible contacto entre los dos electrodos, que cortocircuitaría la celda. Por último, es aconsejable un buen diseño de las interconexiones entre las diferentes celdas que forman la pila, con el fin de reducir el valor de la resistencia de contacto.

#### 5.4.- Cruces de combustible y corrientes internas

Aunque el electrolito de una pila de combustible se escoge por su capacidad de conducir iones, es posible que durante su operación puedan traspasarle electrones (corrientes internas) y átomos de hidrógeno (cruces de combustible). Se distingue entonces esta última, e ignorada por mucha literatura, pérdida o polarización, que puede dividirse en dos partes.

Lógicamente, la parte relacionada con el cruce de átomos de hidrógeno a través del electrolito solo podrá ser considerada en aquellos tipos de pilas donde la formación de agua se lleve a cabo en el cátodo, ya que en el resto, el hidrógeno permanece en todo momento en el ánodo, sin cruzar el electrolito. En cambio, la transmisión de electrones directamente a través de la capa que separa el ánodo del cátodo podrá producirse en cualquier tipo de pila de combustible empleado.

Aunque provocadas por sucesos diferentes, estos dos tipos de pérdidas pueden calcularse de forma equivalente, ya que el hecho de que, por ejemplo, un átomo de hidrógeno ( $H_2$ ) cruce el electrolito es equivalente a que lo hagan dos electrones sueltos. Por lo tanto, para simplificación en el cálculo, el cruce de combustible puede equipararse a una corriente interna.

En [3] se propone un método sencillo para tener en cuenta esta irreversibilidad. Se trata de introducir el valor de esta corriente interna ( $i_n$ ) en el cálculo de las pérdidas por activación, obteniéndose:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{n \cdot \alpha \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{i + i_n}{i_o} \right) \quad (I-53)$$

Debido a la pequeñez de esta irreversibilidad, las pérdidas por cruce de combustible y corrientes internas raramente son tenidas en cuenta.

#### 5.5.- Balance de pérdidas

El voltaje que una celda de una pila de combustible será capaz de proporcionar vendrá dado por el balance entre el potencial ofrecido por la reacción de la pila y las diferentes pérdidas que se van produciendo durante este proceso. Así pues, la definición anterior puede traducirse con la siguiente ecuación:

$$V = E - \eta_{act} - \eta_{con} - \eta_{ohm} \quad (I-54)$$

Siendo:

- $V$  el voltaje obtenido de una celda de combustible, en Voltios.
- $E$  el voltaje obtenido a través de la Ecuación de Nernst.
- $\eta_{act}$  las pérdidas por activación (que pueden contener el parámetro  $i_n$ ).
- $\eta_{con}$  las pérdidas por concentración debidas al transporte.
- $\eta_{ohm}$  las pérdidas óhmicas.

Dentro de los valores de pérdidas por activación y por concentración podrán distinguirse las aportaciones en el ánodo y el cátodo, obteniendo:

$$\eta_{act} = \eta_{act}^a + \eta_{act}^c \quad (I-55)$$

$$\eta_{con} = \eta_{con}^a + \eta_{con}^c \quad (I-56)$$

O bien puede considerarse que las pérdidas en cada uno de los dos electrodos contienen una parte debida a la activación y otra a la concentración:

$$\eta_a = \eta_{act}^a + \eta_{con}^a \quad (I-57)$$

$$\eta_c = \eta_{act}^c + \eta_{con}^c \quad (I-58)$$

Con lo que el balance de voltaje quedaría como:

$$V = E - \eta_a - \eta_c - \eta_{ohm} \quad (I-59)$$

Siendo  $\eta_a$  las pérdidas localizadas en el ánodo y  $\eta_c$  aquellas localizadas en el cátodo.

Normalmente, las pérdidas localizadas en el cátodo son mayores que aquellas localizadas en el ánodo, por lo que estas últimas son comúnmente ignoradas. Esto es debido a que, en el caso de las pérdidas por activación, la corriente de intercambio de los electrones de oxígeno es mucho más pequeña que la de los electrones del hidrógeno [3 y 4], y a que en el caso de las pérdidas por concentración, la anchura del cátodo suele ser mayor que la del ánodo [4], característica conocida como *cathode supported design*, y la menor concentración de oxígeno en el aire que la que tiene el hidrógeno con respecto al fuel (que puede llegar a ser del 100%) hace que las capas difusoras de la celda sean menos efectivas en el cátodo que en el lado del ánodo.

# BLOQUE II:

## MODELIZACIÓN DE UNA PILA SOFC

---

En el segundo bloque del trabajo se entra de lleno en la parte consistente en la modelización de la pila de combustible SOFC

Primeramente, se detalla a grandes rasgos el proyecto REFER, en el cual se basa este trabajo de final de grado. Seguidamente, y siguiendo el orden cronológico, se van describiendo las diferentes etapas por las cuales ha pasado el modelo que representa el comportamiento de la pila SOFC, hasta llegar al estado actual, una vez acabado el TFG en Junio de 2017.

## ÍNDICE BLOQUE II

### 1.- REFER Y EL PROGRAMA RIS3CAT 77

1.1.- EL PROYECTO REFER .....	77
1.2.- EL IRI EN EL PROYECTO REFER .....	78

### 2.- EVOLUCIÓN DEL MODELO ELECTROQUÍMICO DESARROLLADO 78

2.1.- MODELOS DE PRIMERA GENERACIÓN .....	79
2.2.- MODELOS DE SEGUNDA GENERACIÓN .....	84
2.3.- PRIMEROS DATOS EXPERIMENTALES .....	87

### 3.- MODELO ELECTROQUÍMICO DEFINITIVO Y AJUSTE DE PARÁMETROS 89

3.1.- INLET MANIFOLD .....	89
3.2.- FUEL CELL STACK .....	92
3.3.- OUTLET MANIFOLD .....	109
3.4.- PÉRDIDAS ÓHMICAS .....	110
3.5.- PÉRDIDAS POR ACTIVACIÓN .....	111
3.6.- BALANCE DE PÉRDIDAS .....	112
3.7.- DETERMINACIÓN Y AJUSTE DE PARÁMETROS .....	113
3.8.- VALIDACIÓN Y RESULTADOS DEL MODELO ELECTROQUÍMICO .....	115
3.9.- LIMITACIONES DEL MODELO ELECTROQUÍMICO .....	121

### 4.- GESTIÓN TÉRMICA DE LA PILA SOFC 122

4.1.- BALANCE TÉRMICO .....	122
4.2.- MODELO TÉRMICO DE LA PILA SOFC .....	126
4.3.- DETERMINACIÓN Y AJUSTE DE LOS CONTROLADORES .....	132

### 5.- SIMULACIÓN DEL MODELO CONJUNTO 134

5.1.- VARIACIONES RESPECTO AL MODELO INICIAL .....	134
5.2.- DETERMINACIÓN Y AJUSTE DE PARÁMETROS .....	139
5.3.- RESULTADOS OBTENIDOS .....	140

## 1.- REFER y el programa RIS3CAT

Los objetivos del presente trabajo de final de grado se plantean en el marco del proyecto *REFER*.

El proyecto *REFER* (*Reducció energètica y felxibilitat en edificis en rehabilitació*) se enmarca dentro del programa *RIS3CAT* (*Estratègia de recerca i innovació per a l'especialització intel·ligent de Catalunya*), promovido por la Generalitat de Catalunya ante la exigencia de la Comisión Europea de que los estados y regiones miembros de la Unión Europea elaboren estrategias para la especialización inteligente (*Research Innovation Strategies for Smart Specialisation, RIS3*) entre los años 2014 y 2020 [46]. El programa *RIS3CAT*, que cuenta con un presupuesto de 800 millones de euros, se divide en 4 ejes, los cuales tienen sus propios objetivos estratégicos.

El primer eje tiene como objetivo reforzar la competitividad empresarial mediante la mejora de la eficiencia de los procesos productivos, la internacionalización y la reorientación de sectores consolidados hacia actividades de mayor valor añadido. Se distinguen hasta siete ámbitos sectoriales, considerados clave en la transformación de la economía catalana hacia los objetivos del 2020: alimentación, energía y recursos, sistemas industriales, industrias basadas en el diseño, industrias relacionadas con la movilidad sostenible, industrias de la salud, e industrias culturales y basadas en la experiencia.

El segundo eje tiene como objetivo potenciar nuevas actividades económicas emergentes, a través de la investigación, la creatividad y la innovación, con el fin de crear y explotar nuevos nichos de mercado.

En el tercer eje se quiere consolidar Cataluña como un polo europeo de conocimiento, conectando las capacidades tecnológicas y creativas con los sectores consolidados y emergentes del territorio. Para conseguir tal objetivo, se focaliza en seis *tecnològies facilitadores transversales*, responsables de mejorar la transferencia y colaboración entre el sistema R+D y las empresas: tecnologías TIC, nanotecnología, fotónica, materiales avanzados, biotecnología y tecnologías de fabricación avanzada.

Por último, en el cuarto eje, se propone mejorar el sistema innovador catalán, reforzando la competitividad de las empresas (especialmente las pequeñas y medianas) y orientar las políticas públicas hacia el fomento de la innovación, la internacionalización y el emprendimiento. Las políticas públicas en las cuales se centra este eje son: apoyo al emprendimiento, eco-innovación, apoyo a la innovación no tecnológica, y formación y talento.

### 1.1.- El proyecto REFER

El proyecto *REFER* se sitúa en el primer eje del programa *RIS3CAT*, concretamente dentro del ámbito de la energía y los recursos, llamado *RIS3CAT-Energia*. *REFER* pretende mejorar las alternativas energéticas disponibles en edificios, que permitan dotarles de flexibilidad a la hora de abastecerse de energía renovable y mejorar su eficiencia energética [47].

El proyecto *REFER* quiere ir más allá de ofrecer alternativas relativamente conocidas, tales como paneles solares y conjuntos de baterías, y pretende aumentar la



competitividad de nuevas soluciones tecnológicas relevantes en edificios, como son las pilas de combustible, las mejoras de celdas fotovoltaicas y la reutilización de baterías provenientes de vehículos eléctricos. Para ello, se propone la hipótesis de alimentar eléctricamente un edificio mediante el uso de diferentes tecnologías.

En relación con este trabajo de final de grado, cuyos objetivos son análogos a los del proyecto *REFER*, se plantea utilizar una pila de combustible del tipo SOFC como sistema de alimentación ininterrumpida (SAI), con el objetivo de alimentar las cargas del edificio en caso de fallo del resto de tecnologías principales. La principal ventaja de utilizar una pila de alta temperatura para este cometido es la posibilidad de ser alimentada directamente por gas natural, evitando la necesidad de obtener y almacenar hidrógeno. La pila iría conectada a una toma de gas natural corriente, y lo consumiría cuando se produjera el fallo eléctrico.

En la parte dedicada a la pila de combustible SOFC del proyecto *REFER* participan principalmente cuatro órganos. Las empresas AMES y FAE, empresa metalúrgica y fabricante de componentes eléctricos y electrónicos respectivamente, el IREC (*Institut de Recerca en Energia de Catalunya*) y el IRI (*Institut de Robòtica i Informàtica Industrial*).

## 1.2.- El IRI en el proyecto *REFER*

El *Institut de Robòtica i Informàtica Industrial*, centro común de investigación de la *Universitat Politècnica de Catalunya* (UPC) y el *Centro Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC), participa en *REFER* en su departamento de Control y Automatización [48]. Su objetivo dentro de este proyecto es el de crear un modelo teórico que simule el comportamiento de la pila de combustible SOFC empleada en el edificio, con el fin de poder conocer su reacción ante determinados inputs y controlarlos para mejorar su eficiencia y evitar su degradación.

El objetivo marcado en este trabajo de final de grado, que es análogo a las intenciones del proyecto *REFER*, es el de crear un modelo de parámetros concentrados de la pila SOFC, dejando de lado el resto de componentes que formarían el balance de planta, como compresores o convertidores electrónicos, y otros aspectos, como el reformado del fuel. Para ello se emplea el entorno de programación visual *Simulink*, que funciona sobre el entorno de programación *Matlab*.

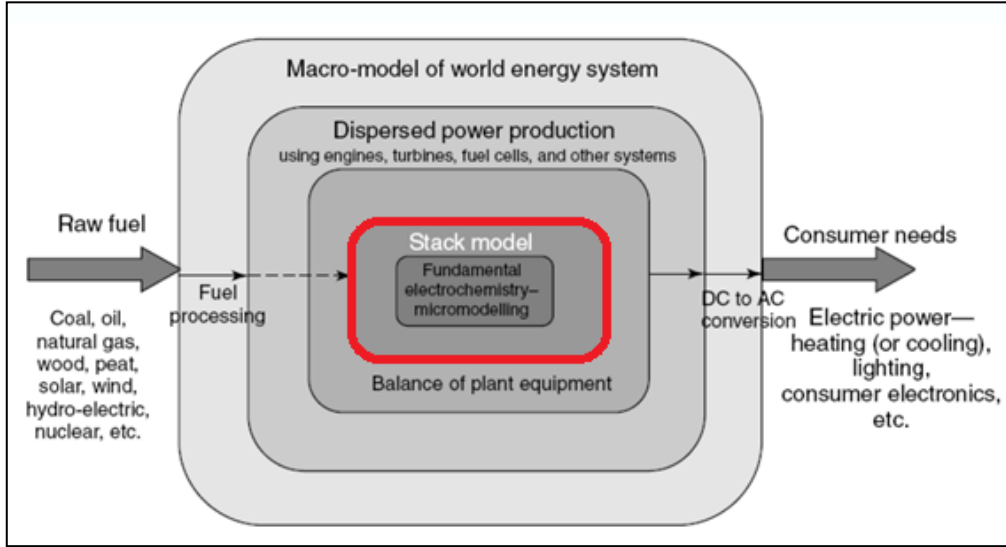
## 2.- Evolución del modelo electroquímico desarrollado

La construcción del modelo de la pila SOFC empleada en el IREC se ha realizado en diferentes etapas, donde cada una ha ido aportando más precisión a los resultados obtenidos. Si bien los primeros modelos no disponían aún de datos experimentales para comparar la semejanza del sistema teórico con el sistema real, a medida que se ha ido obteniendo información por parte del IREC se ha podido mejorar y ajustar el modelo, con tal de representar de forma más realística el comportamiento de su pila de combustible.

Todos los modelos realizados se han dividido en diferentes partes o subsistemas. En una de las partes, se ha modelado la dinámica de los fluidos que intervienen en las reacciones de la pila, destinada a obtener sus presiones parciales y de esta manera

determinar el voltaje de Nernst. Por otra parte, se han calculado las posibles pérdidas que pueden ocurrir durante el transcurso de la actividad de la pila y planteado sistemas de control, como el de temperatura.

El modelo final obtenido es un modelo electroquímico, que reproduce el comportamiento del stack de la pila. Aún así, han tenido que pasar muchos modelos anteriores para poder llegar hasta el definitivo.



**Fig. II - 1.** Esquemático de los diferentes niveles de modelos de una pila de combustible, En rojo, el nivel alcanzado en este trabajo. Adaptado de [6].

Con el objetivo de facilitar la comprensión cronológica de los modelos realizados, se distingue entre modelos de primera generación, término que comprende los modelos realizados entre noviembre de 2016 y enero de 2017, y modelos de segunda generación, que comprende aquellos sistemas realizados entre febrero de 2017 y abril de 2017. El modelo considerado definitivo no es más que una variante de los modelos de segunda generación.

### 2.1.- Modelos de primera generación

Los primeros modelos, realizados a finales de noviembre de 2016, tomaron como ejemplo el modelo ofrecido por *Mathworks* [49], aplicable en *Matlab* mediante el comando *power\_SOFC*. Este modelo se basa en el trabajo de Y. Zhu et. al [27].

El modelo de *Mathworks*, en su subsistema *Solid-Oxide Fuel Cell*, calcula el voltaje de Nernst proporcionado por la pila mediante la ecuación de Nernst, a partir de las presiones parciales del hidrógeno, el oxígeno y el agua. Estas presiones parciales son calculadas mediante el balance de caudales de entrada y de caudales de especies que reaccionan o se generan, una constante de válvula y un tiempo de respuesta.

$$\frac{dp_{H_2}}{dt} = \frac{1}{K_{H_2}} \cdot (q_{H_2}^{in} - q_{H_2}^r) \quad (II-1)$$

$$\frac{dp_{O_2}}{dt} = \frac{\frac{1}{K_{O_2}}}{1 + \tau_{O_2}} \cdot (q_{O_2}^{in} - q_{H_2}^r) \quad (II-2)$$

$$\frac{dp_{H_2O}}{dt} = \frac{\frac{1}{K_{H_2O}}}{1 + \tau_{H_2O}} \cdot q_{H_2}^r \quad (II-3)$$

Siendo:

- $\frac{dp_x}{dt}$  las derivadas temporales de las presiones parciales para cada una de las especies, en atmosferas.
- $K_x$  las constantes de válvula para cada una de las tres especies, en  $kmol \cdot s^{-1} \cdot atm^{-1}$ .
- $\tau_a$  los tiempos de respuesta para cada una de las tres especies, en segundos.
- $q_x^{in}$  el caudal de entrada de una determinada especie, en  $kmol \cdot s^{-1}$ .
- $q_x^r$  el caudal que reacciona de una determinada especie, en  $kmol \cdot s^{-1}$ .

Pudiéndose calcular los caudales de hidrógeno y oxígeno que reaccionan como:

$$q_{H_2}^r = \frac{N \cdot I}{2F} \quad (II-4)$$

$$q_{O_2}^r = \frac{N \cdot I}{4F} \quad (II-5)$$

Siendo:

- $N$  el número de celdas conectadas en serie de la pila.
- $I$  la intensidad demandada a la pila, en Amperios.
- $F$  la constante de Faraday, aproximadamente  $96485000 C \cdot kmol^{-1}$ .

Además, se añade un tiempo de respuesta adicional  $\tau_f$  para el fuel que entra en el ánodo, que podría traducirse como el tiempo que invierte el fuel entre su entrada al canal y su llegada ánodo, y se estiman unas pérdidas óhmicas por celda.

Integrando las expresiones para el cálculo de las presiones parciales mediante el integrador  $\frac{1}{s}$  que ofrece *Simulink*, es posible transformarlas al dominio temporal, para obtener su valor en atmosferas, y de esta manera, obtener el voltaje de Nernst a partir de la ecuación de Nernst.

Los datos por defecto que aparecen al iniciar el modelo son:

Parámetro	Valor	Unidad
$\tau_{H_2}$	26,1	s
$\tau_{O_2}$	2,91	s
$\tau_{H_2O}$	78,3	s
$\tau_f$	5	s
$K_{H_2}$	$8,43 \cdot 10^{-4}$	$kmol/(s \cdot atm)$
$K_{H_2O}$	$2,81 \cdot 10^{-4}$	$kmol/(s \cdot atm)$
$K_{O_2}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$kmol/(s \cdot atm)$
Ratio $H_2: O_2$	1,145	-
Pérdida óhmica por celda	$3,2813 \cdot 10^{-4}$	$\Omega$
$N$	450	celdas
$E_0$	1,18	V

Tabla II - 1. Datos por defecto del modelo de pila SOFC ofrecido por Mathworks.

Y el modelo es representado en Simulink como sigue.

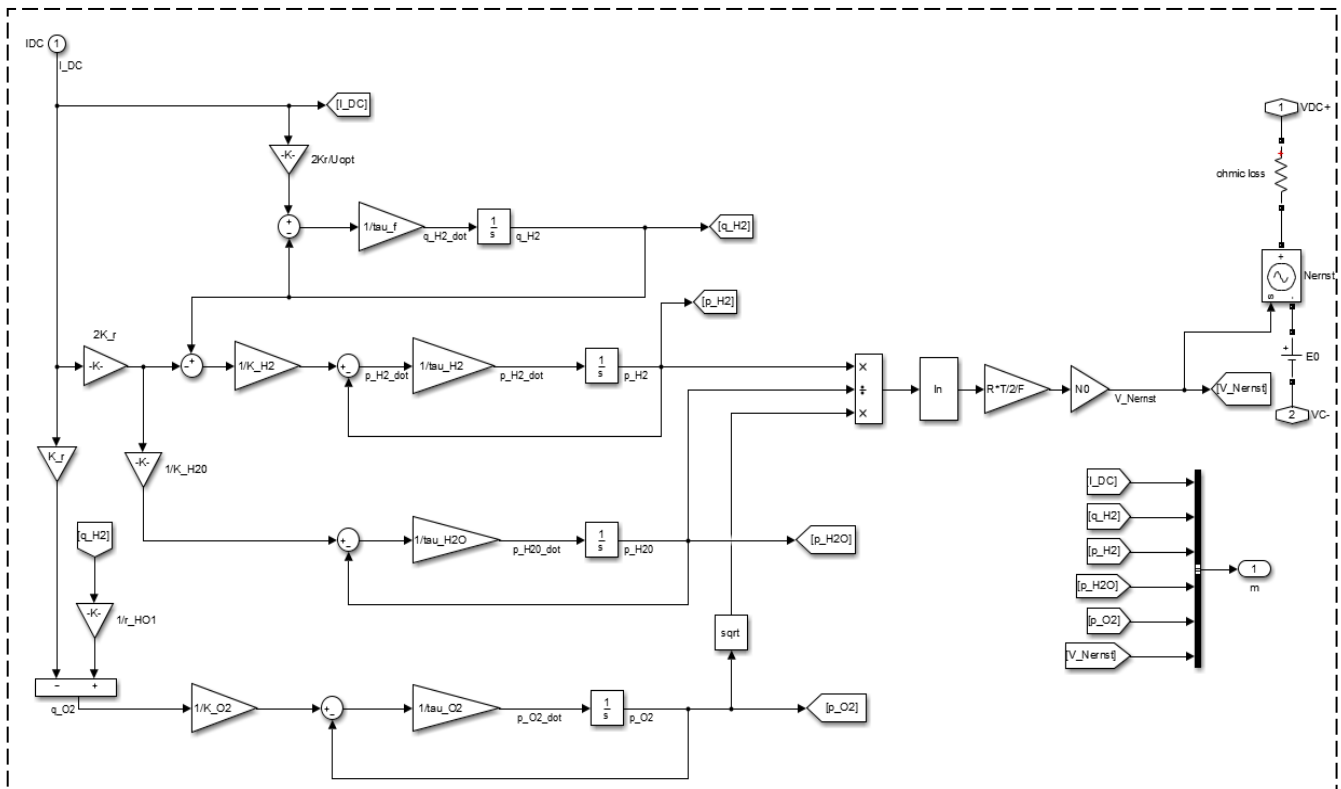


Fig. II - 2. Subsistema Solid-Oxide Fuel Cell ofrecido en el modelo de Mathworks para una pila SOFC.

El resto del modelo desarrollado por *Mathworks* se centra en las transformaciones eléctricas que presentará el voltaje en corriente continua obtenible de la pila de combustible hasta llegar a una naturaleza alterna, apta para el consumo en la mayoría de dispositivos eléctricos o para su vertido a la red. Dichas transformaciones no forman parte del alcance de este proyecto, por lo que no son explicadas.

Debido a la poca precisión con la que se calculan las pérdidas originadas en la conversión electroquímica del modelo de *Mathworks*, se decide modelar estas irreversibilidades mediante las ecuaciones comentadas en el Bloque II del trabajo. Se realizan diferentes modelos con las diferentes maneras existentes de calcular cada una de las tres pérdidas principales consideradas en una pila de combustible.

Las pérdidas por activación son calculadas mediante las simplificaciones de la ecuación de *Butler-Volmer*, distinguiendo entre la zona de baja y la zona de alta densidad de corriente.

Las pérdidas por concentración son siempre calculadas con la misma fórmula (II-44), pero se modela el sistema para que el valor de la densidad de corriente límite sea calculado mediante el uso de las porosidades y tortuosidades de los electrodos. Al ver la dificultad de obtener datos fiables para estos parámetros, se decide dejar el valor de la densidad de corriente límite como una constante conocida [6].

Las pérdidas óhmicas pueden calcularse de distintas maneras. El modelo de TVVS Lakshmi et. al [20] propone la siguiente ecuación para su determinación:

$$V_{ohm} = \left( \gamma \cdot \exp \left[ \beta \cdot \left( \frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \right) \cdot I = R \cdot I \quad (\text{II-6})$$

Donde:

- $\gamma = 0,2 \text{ ohm}$
- $\beta = -2870 \text{ K}$
- $T_o = 973 \text{ K}$
- $T$  es la temperatura de operación de la pila de combustible, en Kelvin.
- $I$  es la corriente pedida a la pila, en Amperios.

Por otro lado, Caisheng Wang et. al [21], propone en un modelo realizado por la Universidad de Montana, el cálculo de la resistencia distinguiendo entre aquella ocasionada por el electrolito y aquella causada por las interconexiones, desestimando la resistencia asociada a los electrodos.

$$R_{electrolito} = \frac{\delta_{electrolito}}{A_{cell}} \cdot f(T_1) \quad (\text{II-7})$$

$$f(T_1) = a_{electrolito} \cdot e^{\frac{b_{electrolito}}{T}} \quad (\text{II-8})$$

$$R_{interconexión} = \frac{\delta_{interconexión}}{A_{cell}} \cdot f(T_2) \quad (II-9)$$

$$f(T_2) = a_{interconexión} \cdot e^{\frac{b_{interconexión}}{T}} \quad (II-10)$$

Donde:

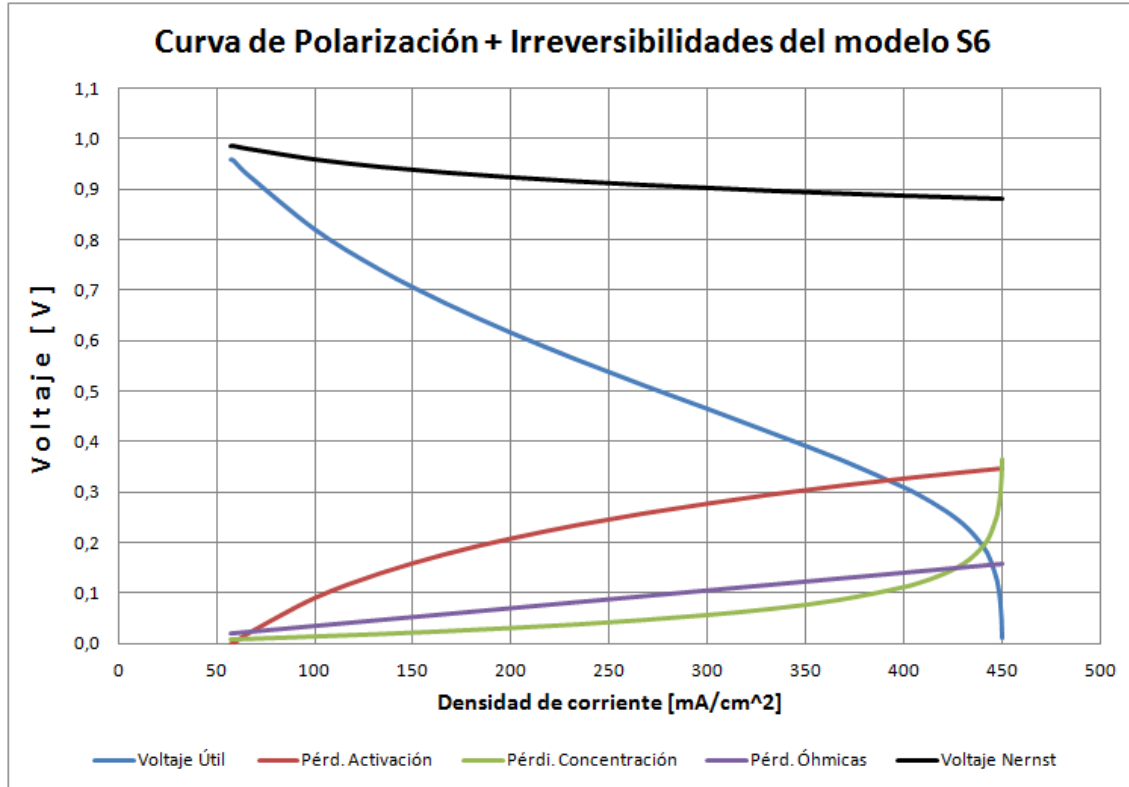
- $\delta_{electrolito}$  es el espesor del electrolito, en metros.
- $A_{cell}$  es el área activa de la celda, en metros cuadrados.
- $a_{electrolito} = 4,0866 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot m$
- $b_{electrolito} = 15525 K$
- $a_{interconexión} = 0,0174584 \Omega \cdot m$
- $b_{interconexión} = 7035 K$

Finalmente, y debido a la falta de información sobre los parámetros experimentales empleados en los dos modos anteriores de calcular la resistencia eléctrica ofrecida por la pila de combustible, se opta por emplear un valor de resistencia específica (ASR) en  $\Omega \cdot cm^2$  resultado de una espectroscopia de impedancia, encontrado en la literatura [6].

A continuación se muestra la curva de polarización obtenida en un modelo simulado con los siguientes parámetros, relativos al cálculo de pérdidas, y manteniendo los parámetros del cálculo electroquímico que ofrece por defecto del modelo de *Mathworks*.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
<i>Area</i>	15	$cm^2$
<i>Temperatura</i>	1173	$K$
<i>Nº Celdas en serie</i>	1	<i>celdas</i>
<i>Flujo <math>H_2</math></i>	$9 \cdot 10^{-7}$	$kmol/s$
<i>Flujo <math>O_2</math></i>	$2,52 \cdot 10^{-6}$	$kmol/s$
$E_{act_c}$	120000	$J/mol$
$E_{act_a}$	100000	$J/mol$
$\gamma_c$	70000	$A/cm^2$
$\gamma_a$	55000	$A/cm^2$
$\alpha_c$	0,3	-
$\alpha_a$	0,5	-
ASR	0,35	$\Omega \cdot cm^2$
$i_l$	450	$mA/cm^2$

**Tabla II - 2.** Parámetros empleados en la simulación del modelo S6



**Fig. II - 3.** Curva de polarización obtenida al simular el modelo S6. Elaboración mediante Excel.

Esta curva de polarización se ha obtenido modificando los valores de la corriente demandada a la pila y dejando el sistema estabilizarse antes de recoger el valor de salida (voltajes). Pueden consultarse los valores para cada punto de corriente en el [APENDICE II](#).

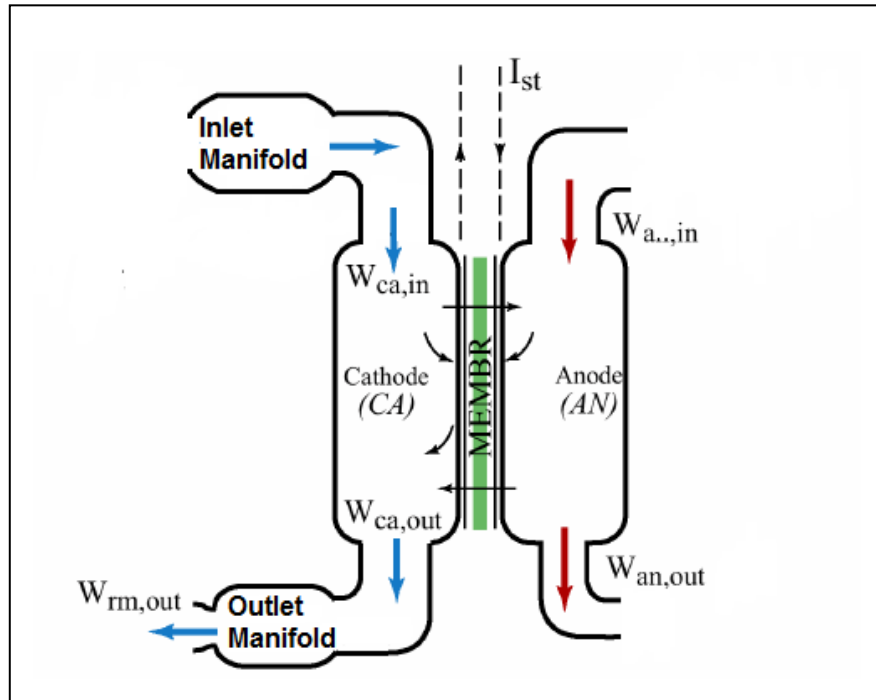
Nótese como la curva empieza a 1A ( $66,66 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Esto es debido a que las pérdidas por activación son calculadas únicamente mediante la ecuación de *Tafel*, y al ser la densidad de corriente de intercambio obtenida de aproximadamente  $58 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , no se calculan las pérdidas por activación por debajo de este valor de densidad de corriente.

Estos primeros modelos obtenidos consideran el cátodo y el ánodo como dos únicos volúmenes, en los cuales tienen lugar las reacciones químicas. Además, no se tiene en cuenta la entrada de otras especies junto con el hidrogeno y el oxigeno, como agua, nitrógeno o dióxido de carbono. Y finalmente, los resultados que ofrece el método de cálculo de las pérdidas por activación distan mucho de la realidad, al no calcularse por debajo del valor de  $i_0$ .

## 2.2.- Modelos de segunda generación

Una vez superada con más o menos éxito la primera fase de modelos de la pila SOFC, se decide intentar mejorar las deficiencias que han presentado los sistemas precedentes. Para ello, y tomando como ejemplo el modelo realizado por Jay T. Pukrushpan et. al [26], se divide el modelo distinguiendo hasta tres volúmenes diferentes: *Inlet manifold*, que se corresponde a la entrada del aire en el cátodo; *Fuel Cell Stack*, donde se

encuentran el cátodo y el ánodo de la pila; y *Outlet manifold*, que se corresponde a la salida del aire del cátodo.



**Fig. II - 4.** Esquema del sistema empleado en los modelos de segunda generación. Adaptado de [13].

En cada uno de los volúmenes se calculan las propiedades de los fluidos que los ocupan, como sus presiones parciales o caudales. De esta manera se pretende representar su dinámica.

Además, se añade para la entrada de los gases, tanto en el cátodo como en el ánodo, la posibilidad de definir las concentraciones molares de agentes que no participen en la reacción, tales como el nitrógeno o el agua que pueda entrar con el aire, o el dióxido de carbono, monóxido de carbono o agua que pueda entrar junto con el hidrógeno.

En relación a las pérdidas, y debido a que aún no se disponen de datos experimentales, se sigue confiando en los métodos encontrados en la literatura, aplicando *Butler-Volmer* para las pérdidas de activación, y unos valores de densidad de corriente límite y resistencia específica dentro del orden de magnitud mostrado por la literatura.

Tras la primera reunión con el IREC, a principios de febrero de 2017, se obtiene información muy valiosa para implementar en el modelo, como el área útil de la celda, la entrada de aire seco en el cátodo, el voltaje en circuito abierto, la entrada de un 5% de agua con el hidrógeno, una temperatura de operación de 750°C o la intención de no trabajar nunca a valores elevados de densidad de corriente (con un máximo de 1400  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), por lo que las pérdidas por concentración no aparecerán en la curva de polarización creada. A partir de estos nuevos datos, se obtienen más curvas de polarización. A continuación se muestra un ejemplo de simulación y los datos usados en su implementación con *Simulink*.



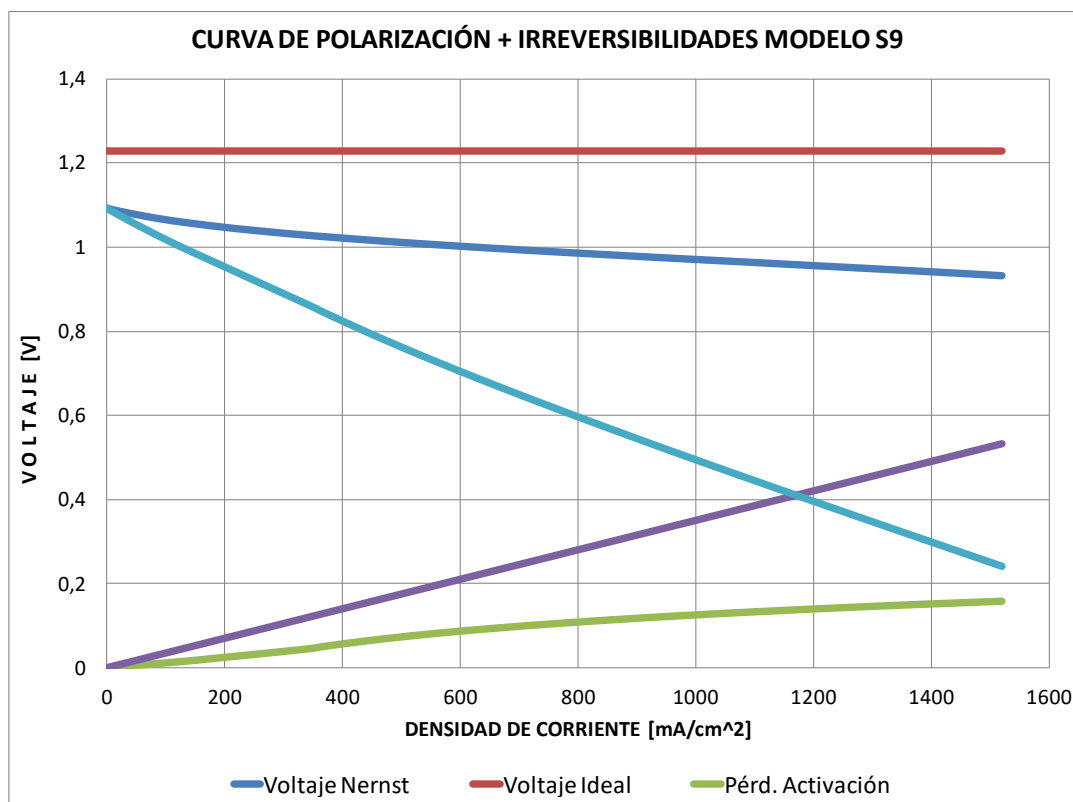
<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
<i>Area</i>	50	$cm^2$
<i>Temperatura</i>	1023	$K$
<i>Nº Celdas en serie</i>	1	<i>celdas</i>
$E^0$	1,09	$V$
<i>Flujo fuel</i>	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$kg/s$
<i>Flujo aire seco</i>	$1 \cdot 10^{-4}$	$kg/s$
$\chi_{H_2O}$ en fuel	5	%
$E_{act_c}$	120000	$J/mol$
$E_{act_a}$	100000	$J/mol$
$\gamma_c$	70000	$A/cm^2$
$\gamma_a$	55000	$A/cm^2$
$\alpha_c$	0,3	-
$\alpha_a$	0,5	-
ASR	0,35	$\Omega \cdot cm^2$
$i_l$	NO SE USA	$mA/cm^2$

**Tabla II - 3.** Parámetros empleados en la simulación del modelo S9.

Los caudales han sido obtenidos como una relación de estequiometria. En el punto 1400  $mA \cdot cm^{-2}$  (70 A considerando 50  $cm^2$  de área útil), se ha tomado una estequiometria de 4 para el oxígeno y de 2 para el hidrógeno. Es decir:

$$q_{H_2}^{in} = 2 \cdot q_{H_2}^r = 2 \cdot \frac{N_o \cdot I}{2F} \cdot M_{H_2} = \frac{1 \cdot 70}{96485} \cdot 0,002 = 1,45 \cdot 10^{-6} \frac{kg}{s}$$

$$q_{O_2}^{in} = 4 \cdot q_{O_2}^r = 4 \cdot \frac{N_o \cdot I}{4F} \cdot M_{O_2} = \frac{1 \cdot 70}{96485} \cdot 0,032 = 2,32 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{s}$$



**Fig. II - 5.** Curva de polarización obtenida al simular el modelo S9. Elaboración mediante Excel.

Esta curva de polarización se ha obtenido modificando los valores de la corriente demandada a la pila y dejando el sistema estabilizarse antes de recoger el valor de salida (voltajes). Pueden consultarse los valores para cada punto de corriente en el [APÉNDICE III](#).

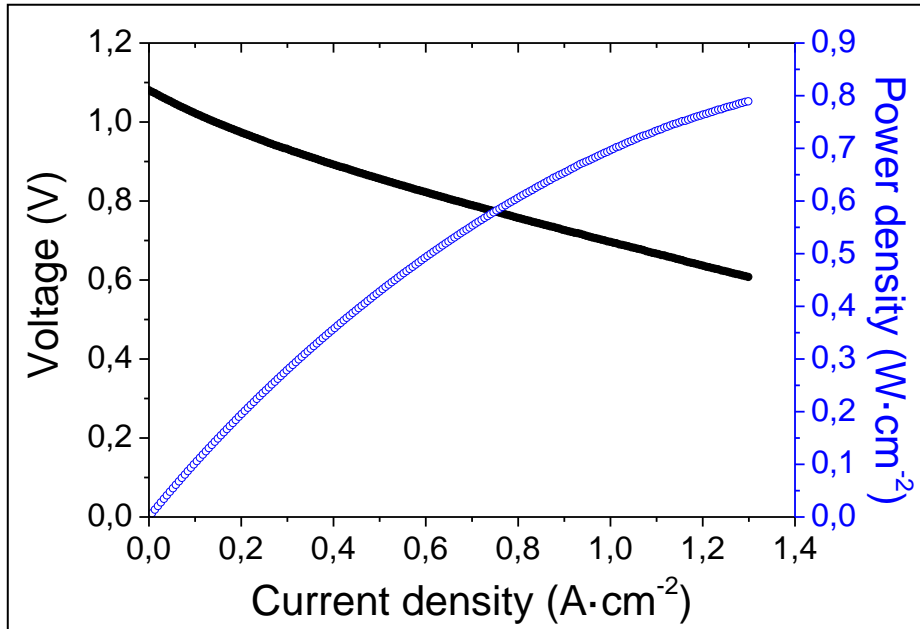
Es importante destacar la zona de transición entre las zonas de alta y baja densidad de corriente, donde se produce el cambio de fórmula para el cálculo de las pérdidas de activación. Se puede observar como las dos curvas no acaban de adaptarse la una con la otra, produciendo una oscilación inusual, que se ve repercutida en el voltaje útil que es capaz de proporcionar la pila.

### 2.3.- Primeros datos experimentales.

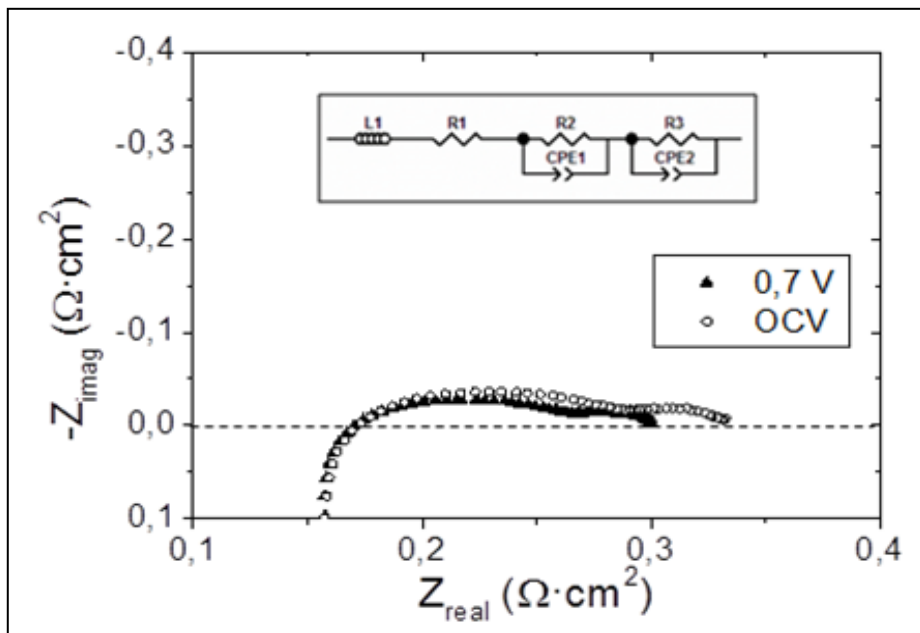
A finales de Febrero de 2017 se reciben los primeros datos experimentales por parte del IREC, en forma de curva de polarización (Figura II-6) y espectroscopia de la impedancia (Figura II-7).

Estos resultados fueron obtenidos operando con una celda botón (con forma circular), a una temperatura de 750°C y con un caudal de hidrógeno puro en el ánodo y aire seco en el cátodo.

En la curva de polarización, puede observarse como existe un pequeño efecto de las pérdidas de activación, ya que la pendiente en la zona de baja densidad de corriente es mayor que en la zona de alta densidad de corriente. La obtención de datos termina antes de los 1400  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , ya que no se decide, en esta primera curva de polarización, modelar el efecto de las pérdidas por concentración, que aparecerían a valores de densidad de corriente mayores.



**Fig. II - 6.** Curva de polarización de la pila SOFC monocelda facilitada por el IREC.  
Fuente: IREC



**Fig. II - 7.** Espectroscopia de la impedancia de la pila SOFC monocelda facilitada por el IREC .  
Fuente: IREC

En referencia a la espectroscopia de la impedancia, se puede observar como independientemente del punto de voltaje en el que se realice, el punto donde la componente imaginaria de la impedancia se vuelve cero es aproximadamente los  $0,165 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , siendo este el valor de la resistencia específica o ASR.

Una vez obtenidos estos primeros datos experimentales, es posible ajustar los valores y parámetros experimentales del modelo electroquímico de segunda generación para que sea capaz de reproducir la curva de polarización experimental.

### 3.- Modelo electroquímico definitivo y ajuste de parámetros

El modelo que describe la parte electroquímica de la pila SOFC se divide, tal y como se ha comentado anteriormente, en tres volúmenes, donde se enfatiza en el cálculo de los caudales y presiones de las especies participantes en las reacciones, y en dos subsistemas, que describen las pérdidas ocasionadas durante la actividad de la pila, aquellas debidas a la activación y las pérdidas óhmicas. Se descartan por tanto las pérdidas por concentración, ya que no desea que la pila llegue a trabajar a valores tan altos de densidad de corriente.

Cabe destacar, que en el modelo descrito a continuación la temperatura de operación se mantiene constante en todo momento. En el IREC, la alta temperatura a la que trabaja la pila se consigue mediante el uso de un horno. En el siguiente modelo se supone que este horno es capaz de mantener la temperatura de operación una vez ha llegado a ella, regulando su potencia para no sobrecalentar la pila, ya que en ella se produce una reacción exotérmica que ayuda a su calentamiento.

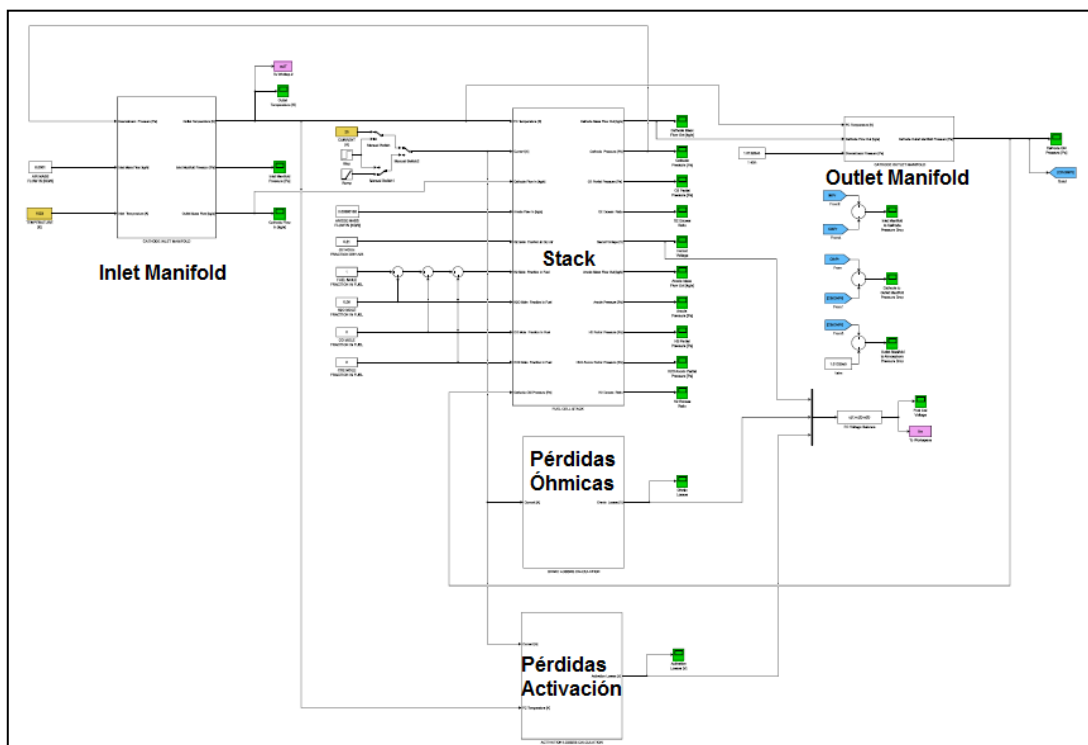


Fig. II - 8. Modelo electroquímico de la pila SOFC en Simulink.

#### 3.1.- Inlet Manifold

El *Inlet Manifold* representa la entrada de aire al sistema, y es el volumen anterior al cátodo. Está formado por los siguientes inputs:

- *Downstream pressure*: presión localizada en el volumen posterior al *Outlet Manifold*, que se corresponde al cátodo, en Pascales.
- *Inlet Mass Flow*: caudal de aire a la entrada del sistema, en  $kg \cdot s^{-1}$ .
- *Inlet Temperature*: temperatura a la que entra el aire al sistema, en Kelvin.

Que permiten obtener los siguientes outputs:

- *Outlet Temperature*: temperatura a la que sale el aire del *Inlet Manifold*.
- *Inlet Manifold Pressure*: presión localizada dentro del *Inlet Manifold*, en Pascales.
- *Outlet Mass Flow*: caudal de aire a la salida del *Inlet Manifold*, que se corresponderá con el caudal de aire de entrada del cátodo, en  $kg \cdot s^{-1}$ .

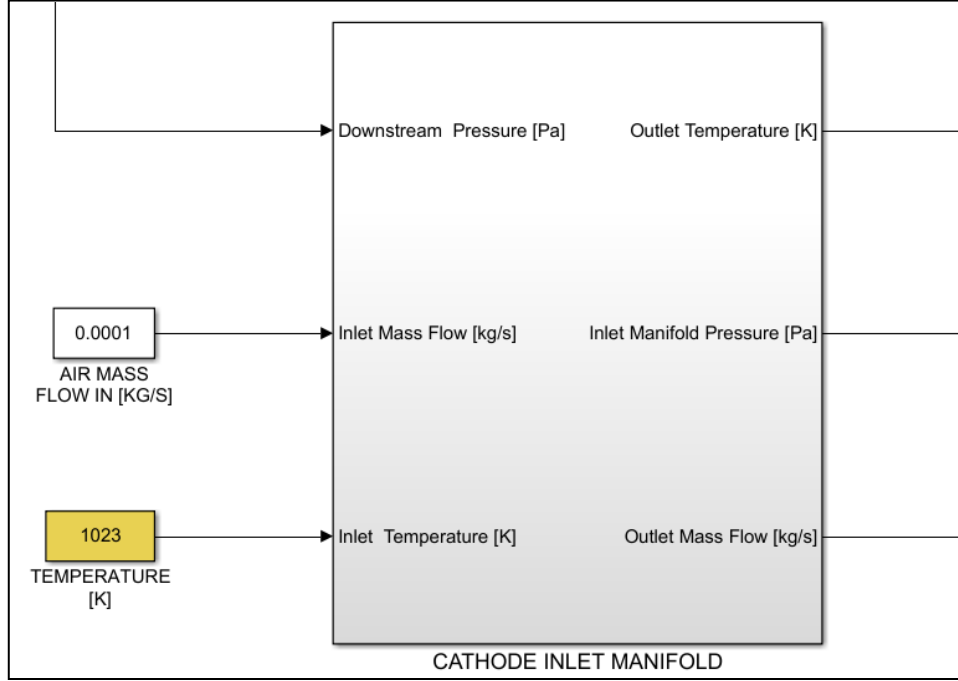


Fig. II - 9. Vista exterior del subsistema del Inlet Manifold

Dentro del subsistema, se calcula la presión del aire mediante la ley de los gases ideales, teniendo en cuenta en balance térmico producido entre el caudal de entrada y el caudal de salida del aire.

$$\frac{dP_{IM}}{dt} = \frac{(Q_{air}^{in} \cdot T_{in} - Q_{air}^{out} \cdot T_{out}) \cdot \gamma \cdot R_{air}}{V_{IM}} \quad (II-10)$$

Donde:

- $Q_{air}^{in}$  es el caudal de aire que entra al *Inlet Manifold*, en  $kg \cdot s^{-1}$ .
- $T_{in}$  es la temperatura a la cual entra el  $Q_{air}^{in}$ , en Kelvin.
- $Q_{air}^{out}$  es el caudal de aire que sale del *Inlet Manifold*, en  $kg \cdot s^{-1}$ .
- $T_{out}$  es la temperatura a la cual sale el  $Q_{air}^{out}$ , en Kelvin.
- $\gamma$  se corresponde con el ratio de calores específicos del aire,  $C_p/C_v \approx 1,4$ .
- $R_{air}$  es la constante del aire seco  $\approx 286,9 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ .

- $V_{IM}$  es el volumen del *Inlet Manifold*, en metros cúbicos.

El caudal de aire de salida del *Inlet Manifold* se obtiene mediante la relación entre la presión del *Inlet Manifold* y la presión en el siguiente volumen (en este caso el cátodo), multiplicada por una constante de válvula experimental, que podrá modificarse con el fin de adaptarse a la caída de presión deseada.

$$Q_{air}^{out} = (P_{IM} - P_{Cath}) \cdot K_{IM} \quad (II-11)$$

Siendo  $P_{Cath}$  la presión en el cátodo, en Pascales, y  $K_{IM}$  la constante de válvula del *Inlet Manifold*, en  $kg \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$ .

La temperatura de salida del aire del *Inlet Manifold* podrá calcularse mediante la ley de los gases ideales con los datos de caudal de aire de salida y presión:

$$\frac{dT_{out}}{dt} = \frac{P_{IM} \cdot V_{IM}}{(Q_{air}^{in} - Q_{air}^{out}) \cdot R_{air}} \quad (II-12)$$

Integrando las expresiones II-10 y II-12, se obtiene la temperatura en Kelvin de salida del aire del *Inlet Manifold* y la presión en Pascales de este mismo volumen. Todo este proceso iterativo, se representa en *Simulink* de la siguiente manera:

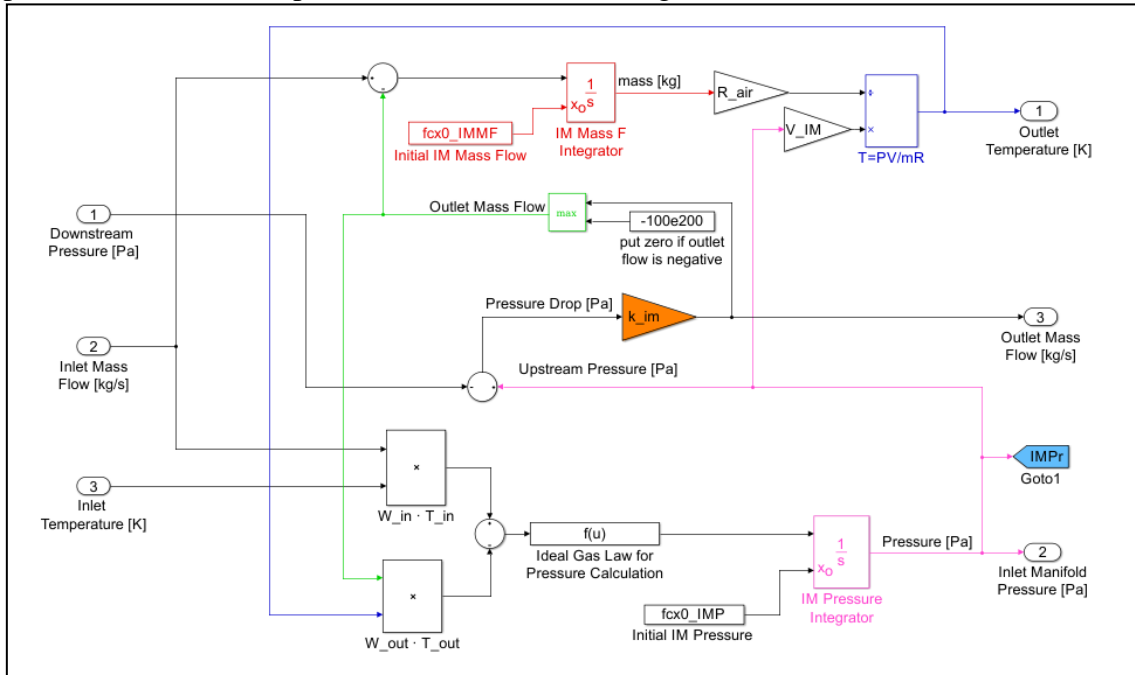


Fig. II - 10. . Vista interior del subsistema del Inlet Manifold.

### 3.2.- Fuel Cell Stack

El siguiente volumen se corresponde con el subsistema *Fuel Cell Stack*, que comprende en su interior el cátodo, el ánodo y el cálculo electroquímico para la determinación del voltaje de Nernst.

El volumen *Fuel Cell Stack* posee los siguientes inputs:

- *FC Temperature*: temperatura a la que opera la pila de combustible, en Kelvin.
- *Current*: corriente demandada a la pila de combustible, en Amperios.
- *Cathode Flow In*: caudal de aire que entra en el cátodo, en  $kg \cdot s^{-1}$ .
- *Anode Flow In*: caudal de fuel que entra en el ánodo, en  $kg \cdot s^{-1}$ .
- *O2 Mole Fraction in Dry Air*: fracción molar de oxígeno en el aire seco empleado en el cátodo = 0,21.
- *H2 Mole Fraction in Fuel*: fracción molar de hidrógeno en el fuel.
- *H2O Mole Fraction in Fuel*: fracción molar de agua en el fuel.
- *CO Mole Fraction in Fuel*: fracción molar de monóxido de carbono en el fuel.
- *CO2 Mole Fraction in Fuel*: fracción molar de dióxido de carbono en el fuel.
- *Cathode OM Pressure*: presión localizada en el *Outlet Manifold*, en Pascales.

Que permiten obtener los siguientes outputs:

- *Cathode Mass Flow Out*: caudal de aire que sale del cátodo, y por tanto, que entra en el siguiente volumen, el *Outlet Manifold*, en  $kg \cdot s^{-1}$ .
- *Cathode Pressure*: presión localizada en el cátodo de la pila, en Pascales.
- *O2 Partial Pressure*: presión parcial del oxígeno dentro del cátodo, en Pascales.
- *O2 Excess Ratio*: estequiometría del oxígeno dentro del cátodo.
- *Nernst Voltage*: voltaje de Nernst, en Volts.
- *Anode Mass Flow Out*: caudal de salida del ánodo de la pila, en  $kg \cdot s^{-1}$ .
- *Anode Pressure*: presión localizada en el ánodo de la pila, en Pascales.
- *H2 Partial Pressure*: presión parcial del hidrógeno dentro del ánodo, en Pascales.
- *H2O Anode Partial Pressure*: presión parcial de agua dentro del ánodo, en Pascales.
- *H2 Excess Ratio*: estequiometría del hidrógeno dentro del ánodo.

Nótese como la temperatura a la que entrarán los gases del cátodo y del ánodo se iguala a la temperatura de operación de la pila de combustible, ya que se supone que estos fluidos se ha calentado en las etapas anteriores a la entrada al stack.

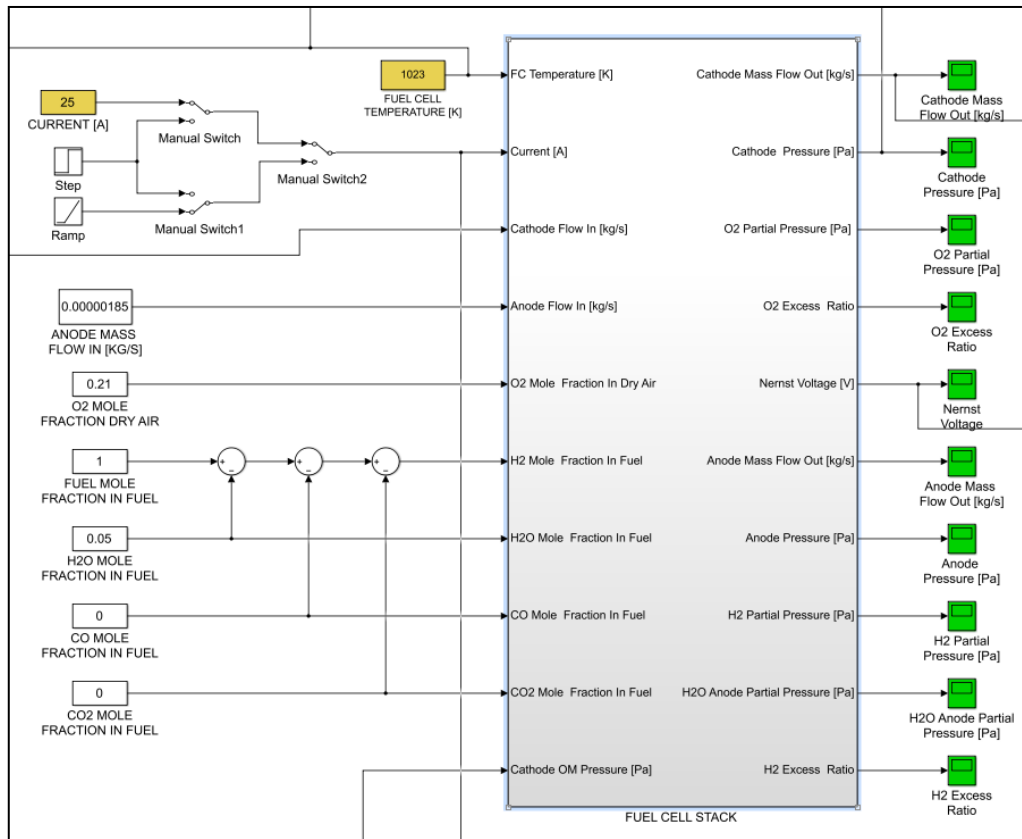


Fig. II - 11. Vista exterior del subsistema del Stack.

En el interior del subsistema *Fuel Cell Stack*, se encuentran los subsistemas *Cathode Flow Model*, *Anode Flow Model* y *Nernst Voltage Calculation*.

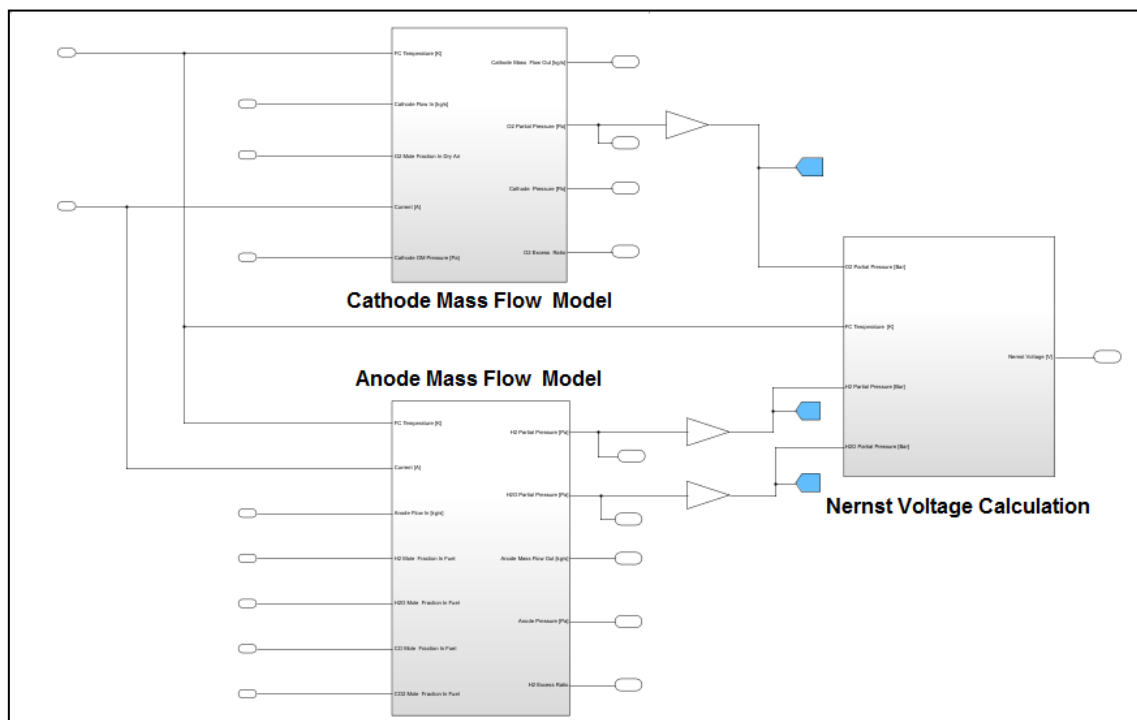


Fig. II - 12. Vista interior el subsistema Stack.



### 3.2.1.- Cathode Mass Flow Model

En este subsistema, localizado en el interior del stack de la pila SOFC, se distingue que caudales de oxígeno y nitrógeno contiene el aire seco que entra en el cátodo, pudiendo obtener sus presiones parciales, que podrán ser utilizadas para el cálculo del voltaje de Nernst.

Los datos de entrada del *Cathode Mass Flow Model* son:

- *FC Temperature*
- *Cathode Flow In*
- *O2 Mole Fraction in Dry Air*
- *Current*
- *Cathode OM Pressure*

Que permiten obtener los siguientes datos de salida:

- *Cathode Mass Flow Out*
- *O2 Partial Pressure*
- *Cathode Pressure*
- *O2 Excess Ratio*

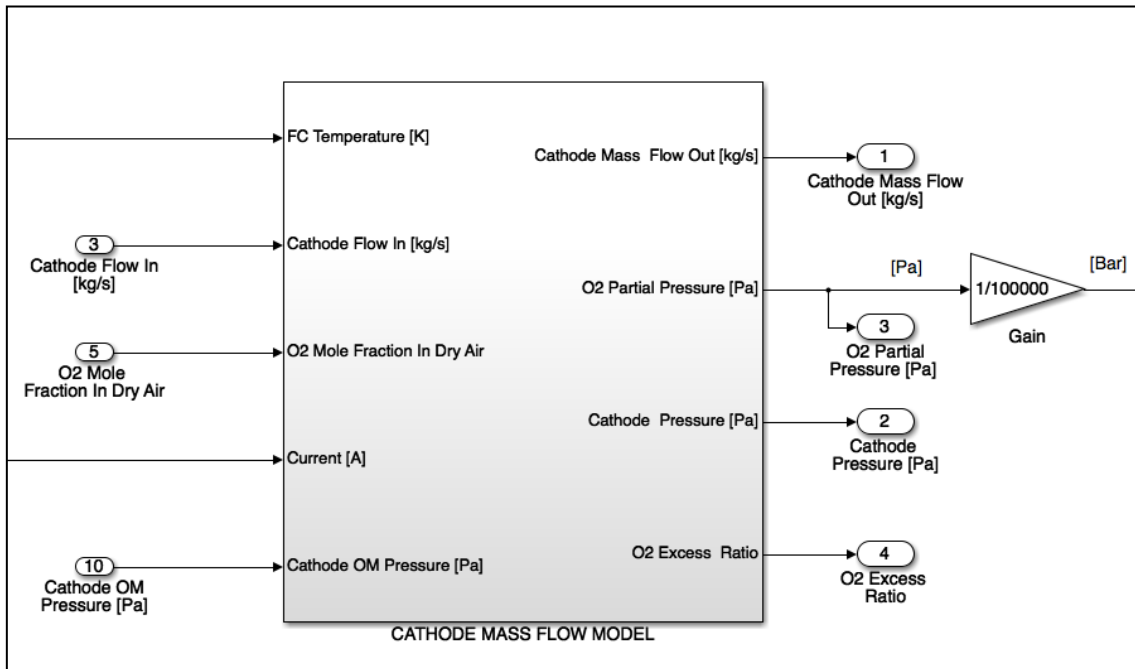


Fig. II - 13. Vista exterior del subsistema del Cátodo, perteneciente al subsistema Stack.

El subsistema *Cathode Mass Flow Model* está dividido en aún más bloques:

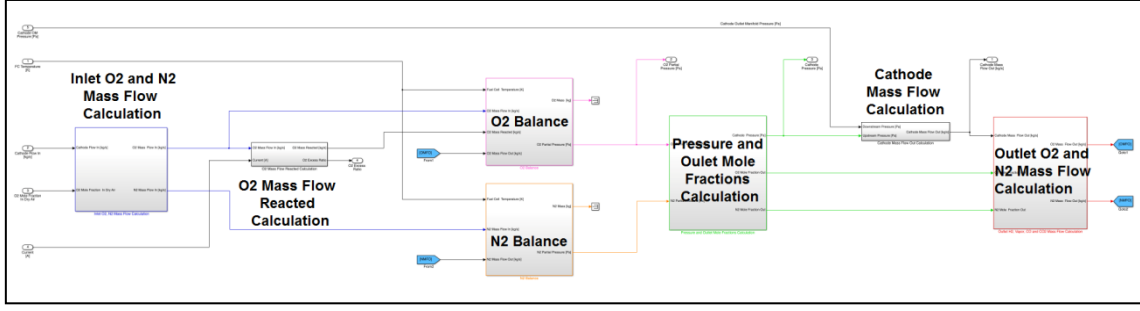


Fig. II - 14. Vista interior del subsistema del cátodo.

En el primer bloque, llamado *Inlet O2 and N2 Mass Flow Calculation*, se calcula, a través de la fracción molar de oxígeno en el aire seco que entra en el cátodo ( $\chi_{O_2}^{in}$ ), el caudal másico de este elemento ( $Q_{O_2}^{in}$ ), y por defecto, también el de nitrógeno ( $Q_{N_2}^{in}$ ). Para ello, es necesario transformar la fracción molar ( $\chi$ ) en fracción másica ( $\omega$ ):

$$\omega_{O_2}^{in} = \frac{\chi_{O_2}^{in} \cdot M_{O_2}}{\chi_{O_2}^{in} \cdot M_{O_2} + \chi_{N_2}^{in} \cdot M_{N_2}} \quad (II-13)$$

$$\omega_{N_2}^{in} = \frac{\chi_{N_2}^{in} \cdot M_{N_2}}{\chi_{O_2}^{in} \cdot M_{O_2} + \chi_{N_2}^{in} \cdot M_{N_2}} \quad (II-14)$$

Donde:

$$\chi_{N_2} = 1 - \chi_{O_2} \quad (II-15)$$

Siendo:

- $M_{O_2}$  la masa molar del oxígeno  $\approx 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_{N_2}$  la masa molar del nitrógeno  $\approx 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Seguidamente, el caudal másico correspondiente a cada elemento resultará del producto entre el caudal másico de aire entrante en el cátodo y la fracción molar de cada elemento:

$$Q_{O_2}^{in} = \omega_{O_2}^{in} \cdot Q_{cath}^{in} \quad (II-16)$$

$$Q_{N_2}^{in} = \omega_{N_2}^{in} \cdot Q_{cath}^{in} \quad (II-17)$$

Los cálculos anteriores se implementan en *Simulink* de la siguiente manera:

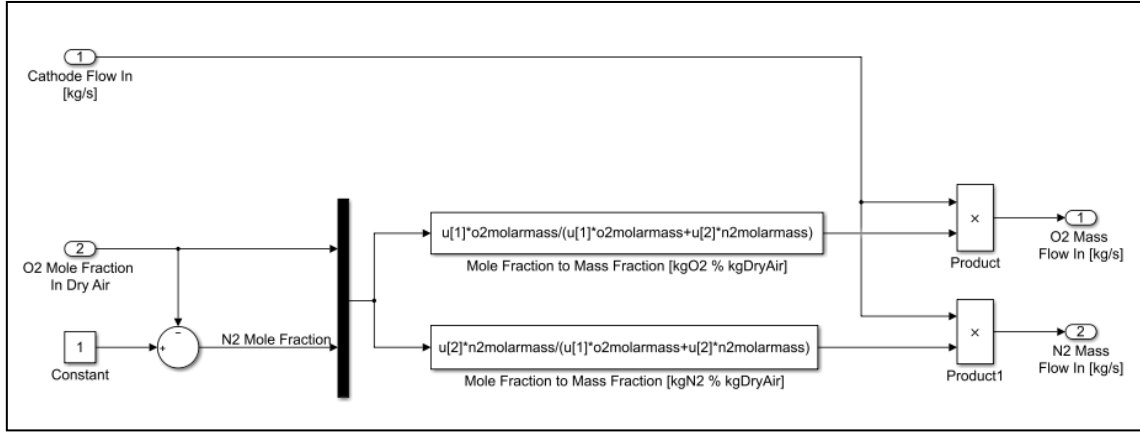


Fig. II - 15. Vista interior del subsistema Inlet O2 and N2 Mass Flow Calculation

A continuación, se implementa un pequeño bloque donde se calcula el caudal másico de oxígeno que reacciona ( $Q_{O_2}^r$ ), llamado *O2 Mass Flow Reacted Calculation*, donde se implementa la fórmula II-18. Conocido el oxígeno que reacciona, es posible obtener la estequiometria (*excess ratio*) que se está implementando, mediante la relación entre el caudal total entrante y el caudal que reacciona.

$$Q_{O_2}^r = \frac{N \cdot I}{4F} \cdot M_{O_2} \quad (\text{II-18})$$

$$\text{Excess Ratio} = \frac{Q_{O_2}^{in}}{Q_{O_2}^r} \quad (\text{II-19})$$

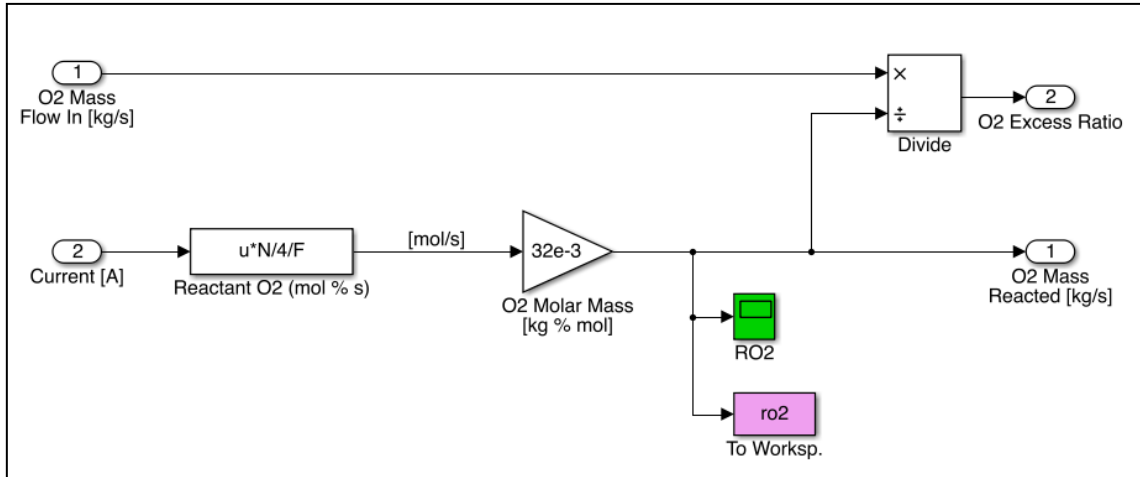


Fig. II - 16. Vista interior del subsistema O2 Mass Flow Reacted Calculation.

Y seguidamente, se realizan los balances del oxígeno y del nitrógeno en el cátodo, en dos bloques separados, pero que se rigen por el mismo concepto.

En el caso del oxígeno, el balance másico es el siguiente:

$$\frac{dQ_{O_2}}{dt} = Q_{O_2}^{in} - Q_{O_2}^r - Q_{O_2}^{out} \quad (\text{II-20})$$

Mientras que para el nitrógeno, al no reaccionar, es el siguiente:

$$\frac{dQ_{N_2}}{dt} = Q_{N_2}^{in} - Q_{N_2}^{out} \quad (II-21)$$

Integrando  $\left(\frac{1}{s}\right)$  las derivadas temporales II-20 y II-21, es posible obtener las masas de oxígeno y nitrógeno existentes en el cátodo, y mediante la Ley de los Gases Ideales, encontrar sus presiones parciales.

$$p_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} \cdot \frac{T_{FC} \cdot R}{V_{CA}} \quad (II-22)$$

$$p_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} \cdot \frac{T_{FC} \cdot R}{V_{CA}} \quad (II-23)$$

Siendo:

- $p_x$  la presión parcial de la especie x, en Pascales.
- $m_x$  la masa de la especie x, en kilogramos.
- $T_{FC}$  la temperatura de operación de la pila, a la cual se supone que se encuentran los gases, en Kelvin.
- $M_x$  la masa molar de la especie x, en  $kg \cdot mol^{-1}$ .
- $R$  la constante de los gases ideales  $\approx 8,3145 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- $V_{CA}$  el volumen del cátodo, en metros cúbicos.

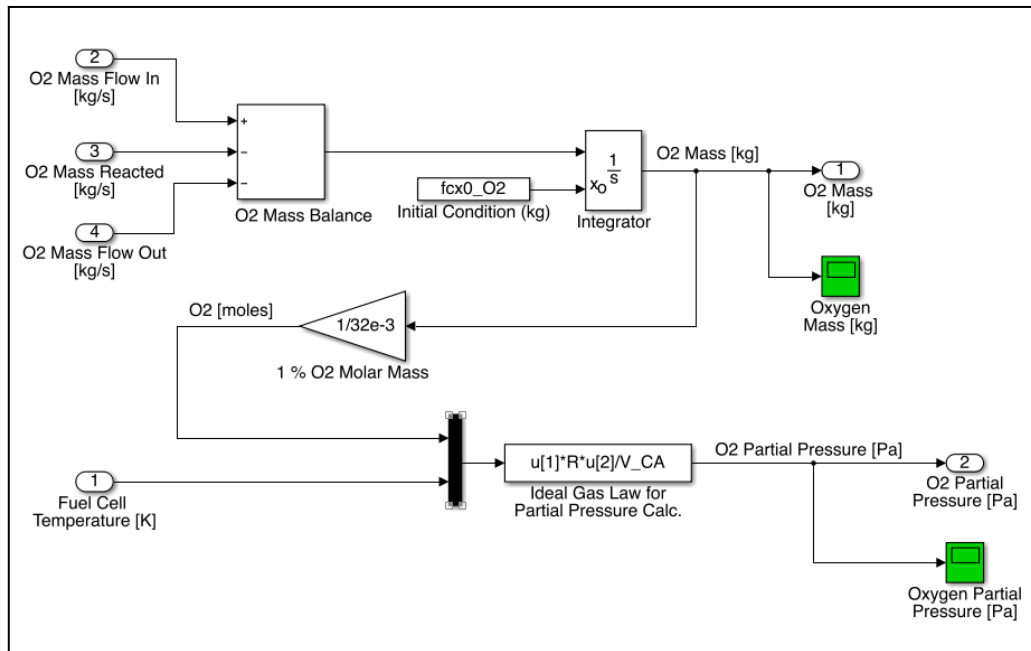


Fig. II - 17. Vista interior del subsistema del balance de masa del oxígeno.

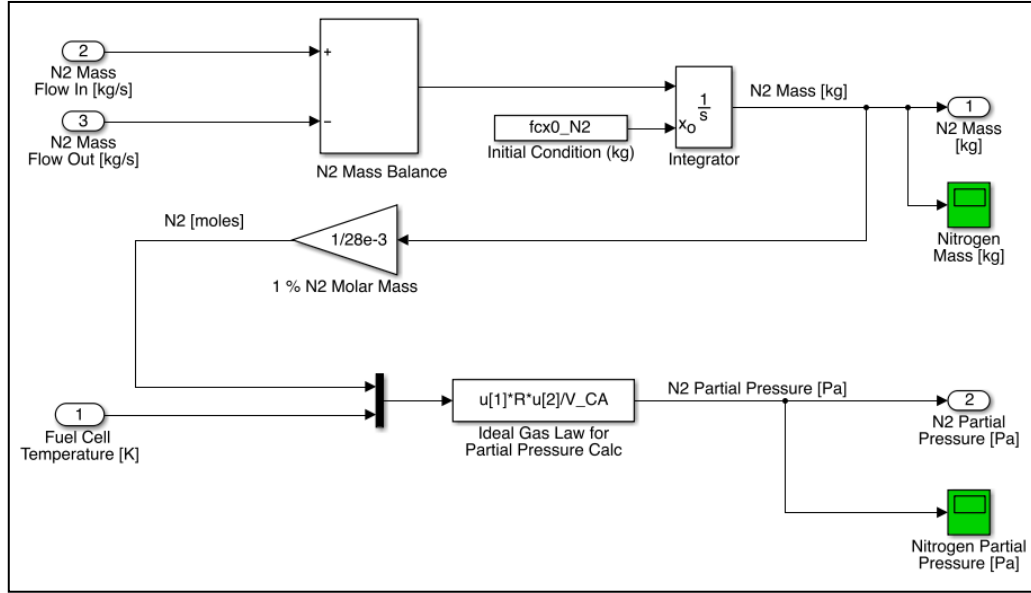


Fig. II - 18. Vista interior del subsistema del balance de masa del nitrógeno

Una vez obtenidas las presiones parciales de cada especie comprendida en el aire que circula por el cátodo, en el bloque *Pressure and Outlet Mole Fractions Calculation*, se calcula la presión en el cátodo y las concentraciones molares del oxígeno y el nitrógeno llegados a este punto.

$$P_{cathode} = p_{O_2} + p_{N_2} \quad (II-24)$$

$$\chi_{O_2}^{out} = \frac{p_{O_2}}{P_{cathode}} \quad (II-25)$$

$$\chi_{N_2}^{out} = \frac{p_{N_2}}{P_{cathode}} \quad (II-26)$$

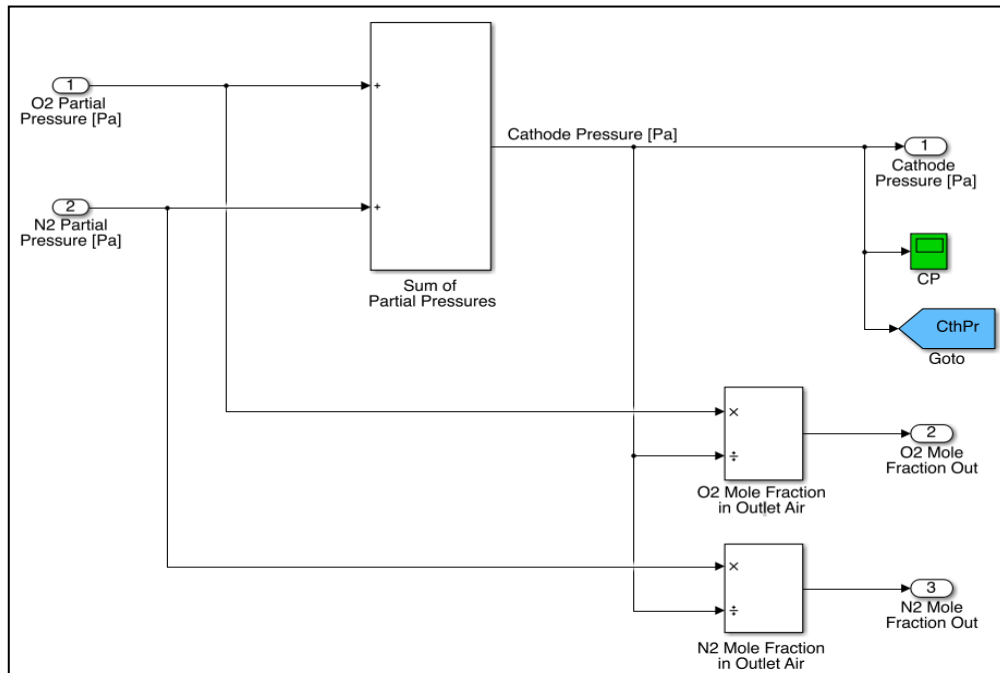


Fig. II - 19. Vista interior del subsistema Pressure and Outlet Mole Fractions Calculation.

Finalmente, se calcula el caudal de salida del cátodo, que se corresponderá con el caudal de salida del *Outlet Manifold*, mediante la relación entre la diferencia de presiones entre el cátodo ( $P_{cath}$ ) y el *Outlet Manifold* ( $P_{OM}$ ) y una constante experimental ( $K_{cath}$ ).

$$Q_{cath}^{out} = (P_{cath} - P_{OM}) \cdot K_{cath} \quad (II-27)$$

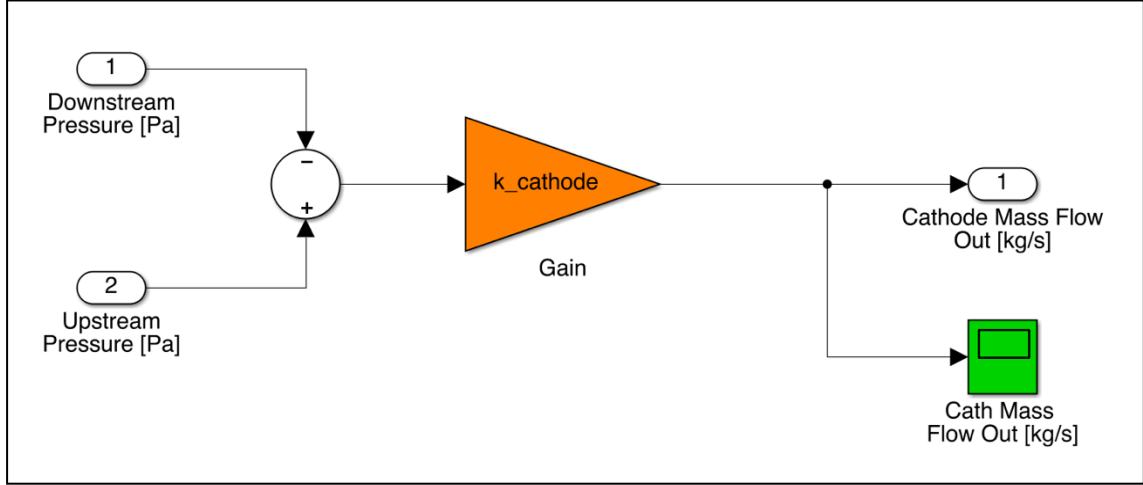


Fig. II - 20. Vista interior del subsistema Cathode Mass Flow Out Calculation.

Y con este caudal de salida y a partir de las fracciones másicas de oxígeno y nitrógeno a la salida del cátodo, es posible conocer los caudales de salida de oxígeno y nitrógeno, empleados en los balances másicos. La conversión de fracción molar a másica y la obtención de los caudales de salida se realiza en el bloque *Outlet O2 and N2 Mass Flow Calculation*, de la misma manera que para la obtención de sus homónimos de entrada.

$$Q_{O_2}^{out} = \omega_{O_2}^{out} \cdot Q_{cath}^{out} \quad (II-28)$$

$$Q_{N_2}^{out} = \omega_{N_2}^{out} \cdot Q_{cath}^{out} \quad (II-29)$$

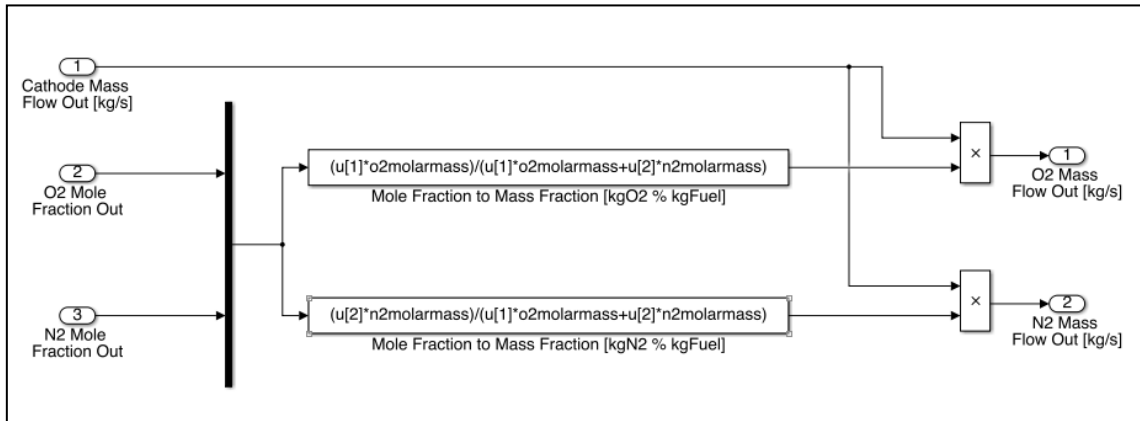


Fig. II - 21. Vista interior del subsistema Outlet O2 and N2 Mass Flow Calculation.

De esta manera, se cierra la iteración del modelo que describe el balance de flujo másico del cátodo.

### 3.2.2.- Anode Mass Flow Model

El modelo que describe el flujo másico a través del ánodo sigue el mismo método iterativo que el del cátodo. Aun así, existen diferencias significativas, como la entrada de especies diferentes y la formación de agua.

Los inputs del ánodo de la pila son:

- *Fuel Cell Temperature*
- *Current*
- *Anode Flow In*
- *H2 Mole Fraction In Fuel*
- *H2O Mole Fraction In Fuel*
- *CO Mole Fraction In Fuel*
- *CO2 Mole Fraction In Fuel*

Que permiten obtener los siguientes outputs:

- *H2 Partial Pressure*
- *H2O Anode Partial Pressure*
- *Anode Mass Flow Out*
- *Anode Pressure*
- *H2 Excess Ratio*

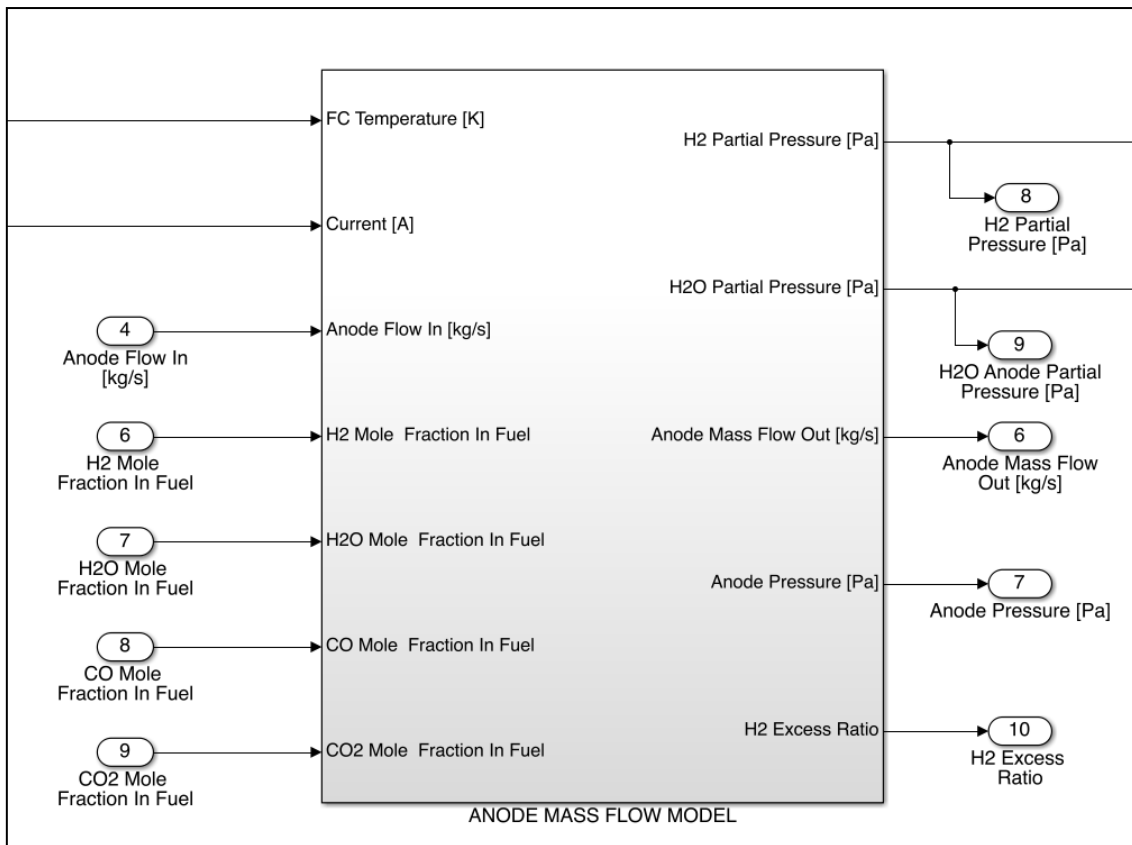
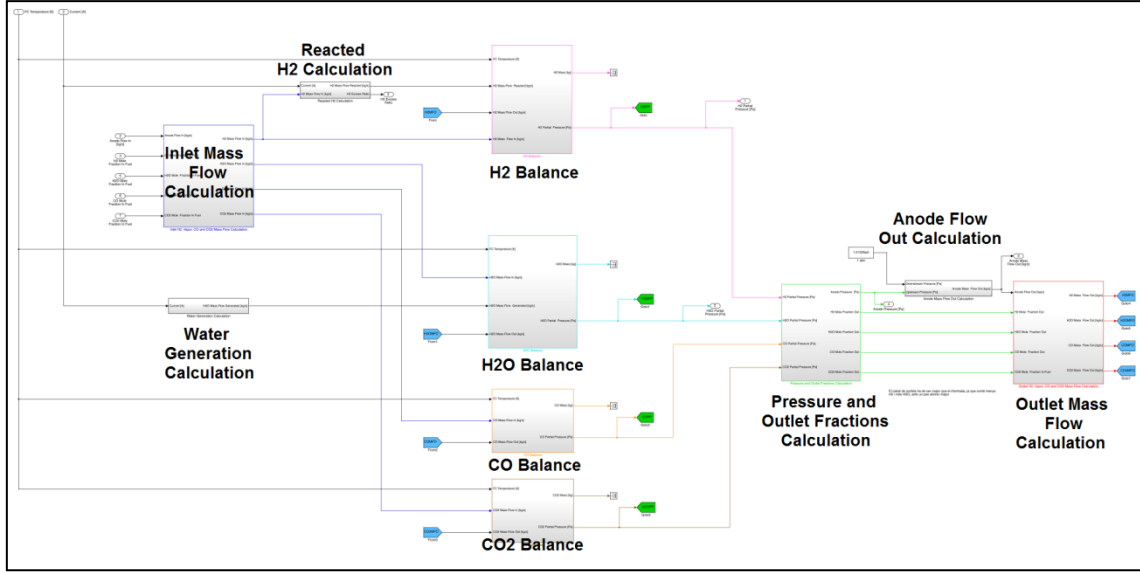


Fig. II - 22. Vista interior del subsistema del ánodo, perteneciente al subsistema Stack.

El subsistema *anode mass flow model* se divide en los mismos bloques en los cuales está dividido el cátodo, pero adaptándolos a las diferentes especies que intervienen en este electrodo.



**Fig. II - 23.** Vista interior del subsistema del ánodo.

En el primer bloque del subsistema del ánodo, se calcula el caudal másico de cada una de las especies que allí se localizan, transformando primeramente las fracciones molares ( $\chi$ ) a fracciones másicas ( $\omega$ ):

$$\omega_{H_2}^{in} = \frac{\chi_{H_2}^{in} \cdot M_{H_2}}{\chi_{H_2}^{in} \cdot M_{H_2} + \chi_{H_2O}^{in} \cdot M_{H_2O} + \chi_{CO}^{in} \cdot M_{CO} + \chi_{CO_2}^{in} \cdot M_{CO_2}} \quad (II-30)$$

$$\omega_{H_2O}^{in} = \frac{\chi_{H_2O}^{in} \cdot M_{H_2O}}{\chi_{H_2}^{in} \cdot M_{H_2} + \chi_{H_2O}^{in} \cdot M_{H_2O} + \chi_{CO}^{in} \cdot M_{CO} + \chi_{CO_2}^{in} \cdot M_{CO_2}} \quad (II-31)$$

$$\omega_{CO}^{in} = \frac{\chi_{CO}^{in} \cdot M_{CO}}{\chi_{H_2}^{in} \cdot M_{H_2} + \chi_{H_2O}^{in} \cdot M_{H_2O} + \chi_{CO}^{in} \cdot M_{CO} + \chi_{CO_2}^{in} \cdot M_{CO_2}} \quad (II-32)$$

$$\omega_{CO_2}^{in} = \frac{\chi_{CO_2}^{in} \cdot M_{CO_2}}{\chi_{H_2}^{in} \cdot M_{H_2} + \chi_{H_2O}^{in} \cdot M_{H_2O} + \chi_{CO}^{in} \cdot M_{CO} + \chi_{CO_2}^{in} \cdot M_{CO_2}} \quad (II-33)$$

Siendo:

- $M_{H_2}$  la masa molar del hidrógeno  $\approx 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_{H_2O}$  la masa molar del agua  $\approx 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_{CO}$  la masa molar del monóxido de carbono  $\approx 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_{CO_2}$  la masa molar del dióxido de carbono  $\approx 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



y multiplicando seguidamente por el caudal total de fuel:

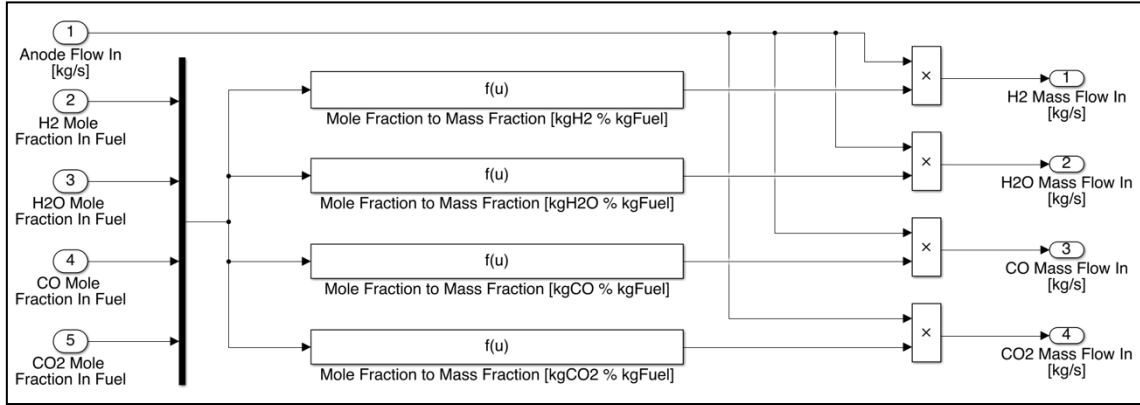
$$Q_{H_2}^{in} = \omega_{H_2}^{in} \cdot Q_{an}^{in} \quad (II-34)$$

$$Q_{H_2O}^{in} = \omega_{H_2O}^{in} \cdot Q_{an}^{in} \quad (II-35)$$

$$Q_{CO}^{in} = \omega_{CO}^{in} \cdot Q_{an}^{in} \quad (II-36)$$

$$Q_{CO_2}^{in} = \omega_{CO_2}^{in} \cdot Q_{an}^{in} \quad (II-37)$$

Estos cálculos se introducen en *Simulink* de la siguiente manera:



**Fig. II - 24.** . Vista interior del subsistema Inlet H2, H2O, CO and CO2 Mass Flow Calculation.

Siendo las funciones  $f(u)$  las ecuaciones II-30 a II-33 .

Seguidamente, se calcula el caudal de hidrógeno que reacciona ( $Q_{H_2}^r$ ) y su estequiometria (*excess ratio*), mediante la ecuación II-38 y la relación entre el caudal de hidrógeno entrante en el ánodo y el caudal de hidrógeno que reacciona.

$$Q_{H_2}^r = \frac{N \cdot I}{2F} \cdot M_{H_2} \quad (II-38)$$

$$H_2 \text{ Excess Ratio} = \frac{Q_{H_2}^{in}}{Q_{H_2}^r} \quad (II-39)$$

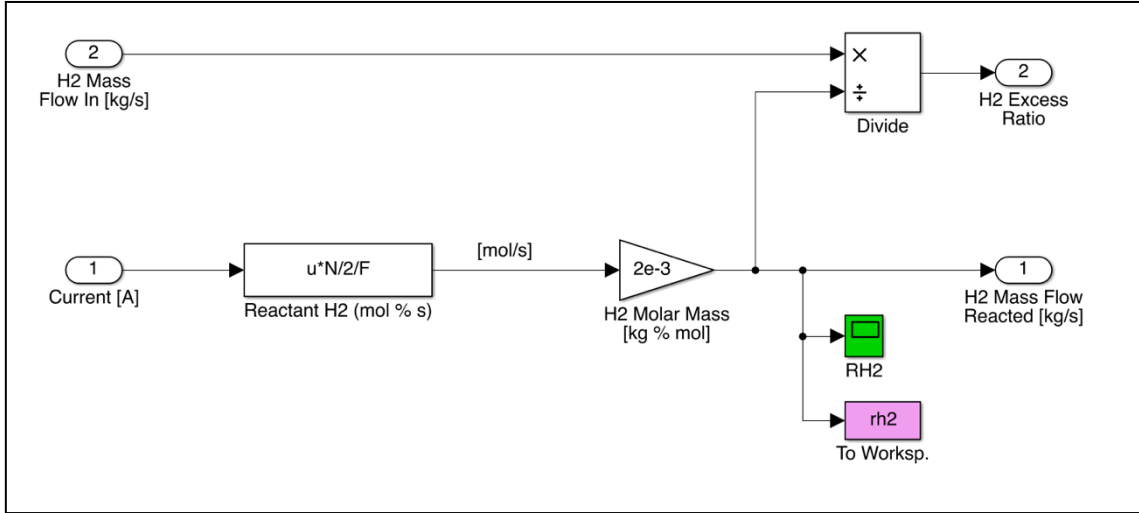


Fig. II - 25. Vista interior del subsistema Reacted H2 Calculation.

En otro pequeño bloque aparte, se calcula el agua generada en la reacción ( $Q_{H_2O}^g$ ):

$$Q_{H_2O}^g = \frac{N \cdot I}{2F} \cdot M_{H_2O} \quad (\text{II-40})$$

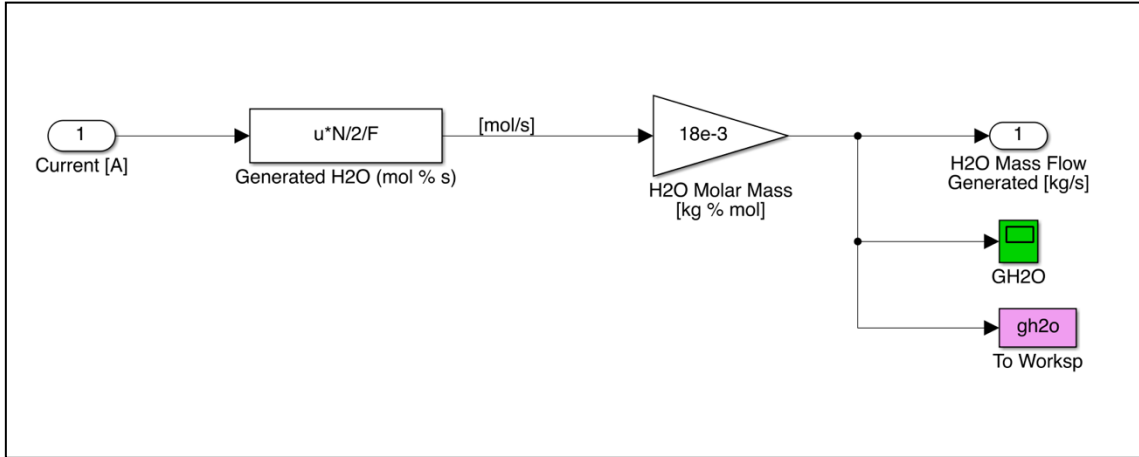


Fig. II - 26. Vista interior del subsistema water generation calculation.

Una vez obtenidos los caudales de entrada y los de aquellos elementos que reaccionan o se generan, se realiza el balance de masa para cada uno de las cuatro especies que pueden llegar a aparecer en el ánodo de la pila.

$$\frac{dQ_{H_2}}{dt} = Q_{H_2}^{in} - Q_{H_2}^r - Q_{H_2}^{out} \quad (\text{II-41})$$

$$\frac{dQ_{H_2O}}{dt} = Q_{H_2O}^{in} + Q_{H_2O}^g - Q_{H_2O}^{out} \quad (\text{II-42})$$

$$\frac{dQ_{CO}}{dt} = Q_{CO}^{in} - Q_{CO}^{out} \quad (\text{II-43})$$

$$\frac{dQ_{CO_2}}{dt} = Q_{CO_2}^{in} - Q_{CO_2}^{out} \quad (II-44)$$

Integrando  $\left(\frac{1}{s}\right)$  las derivadas temporales anteriores, es posible obtener las masas de hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono comprendidas en el ánodo, y mediante la Ley de los Gases Ideales, encontrar sus presiones parciales, en Pascales.

$$p_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \cdot \frac{T_{FC} \cdot R}{V_{AN}} \quad (II-45)$$

$$p_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot \frac{T_{FC} \cdot R}{V_{AN}} \quad (II-46)$$

$$p_{CO} = \frac{m_{CO}}{M_{CO}} \cdot \frac{T_{FC} \cdot R}{V_{AN}} \quad (II-47)$$

$$p_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \cdot \frac{T_{FC} \cdot R}{V_{AN}} \quad (II-48)$$

Siendo:

- $V_{AN}$  el volumen del ánodo, en metros cúbicos.

Estos cuatro procesos quedan reflejados en *Simulink* mediante los siguientes subsistemas:

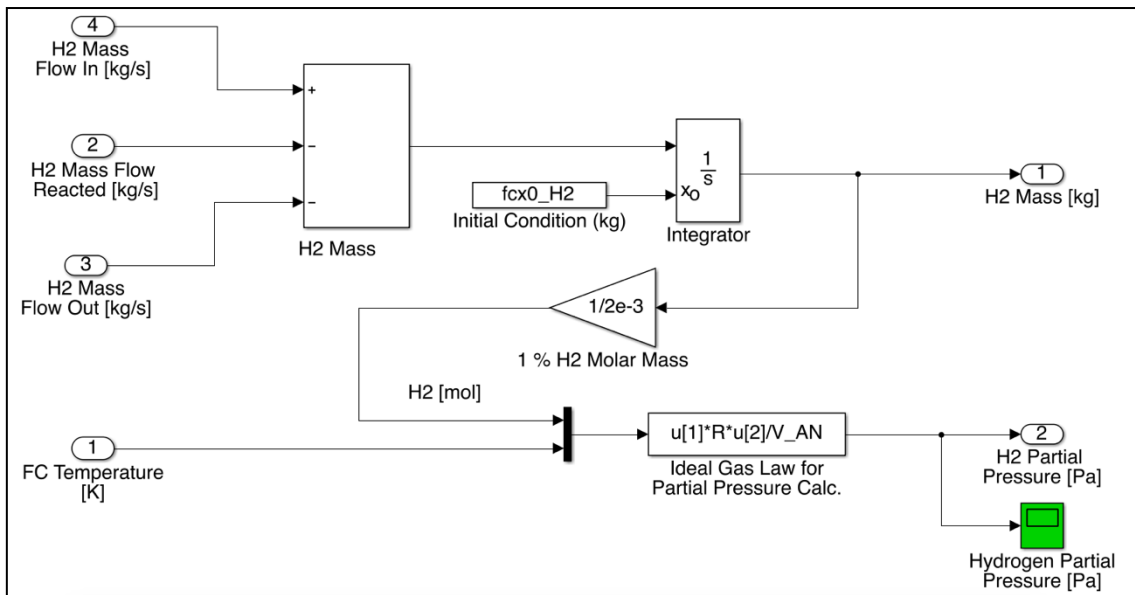


Fig. II - 27. Vista interior del subsistema de balance de masa del hidrógeno.

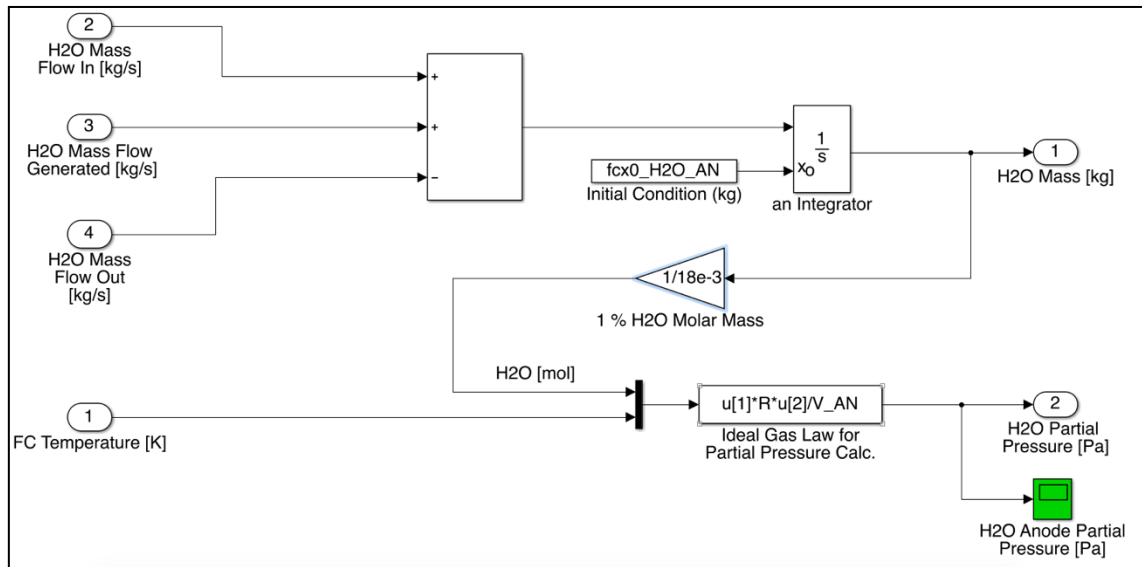


Fig. II - 28. Vista interior del subsistema de balance de masa del vapor de agua.

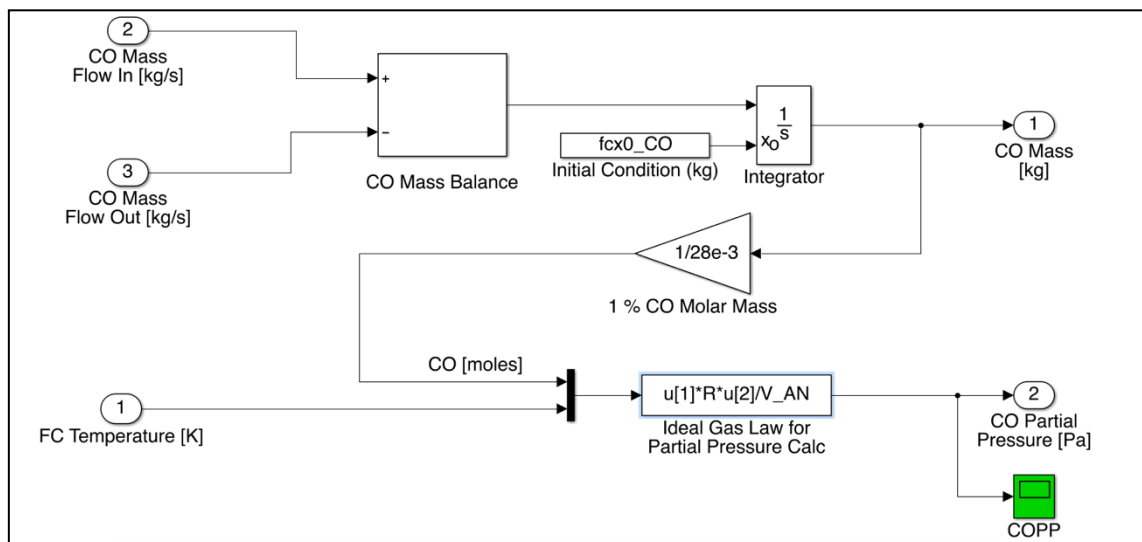


Fig. II - 29. Vista interior del subsistema de balance de masa del monóxido de carbono.

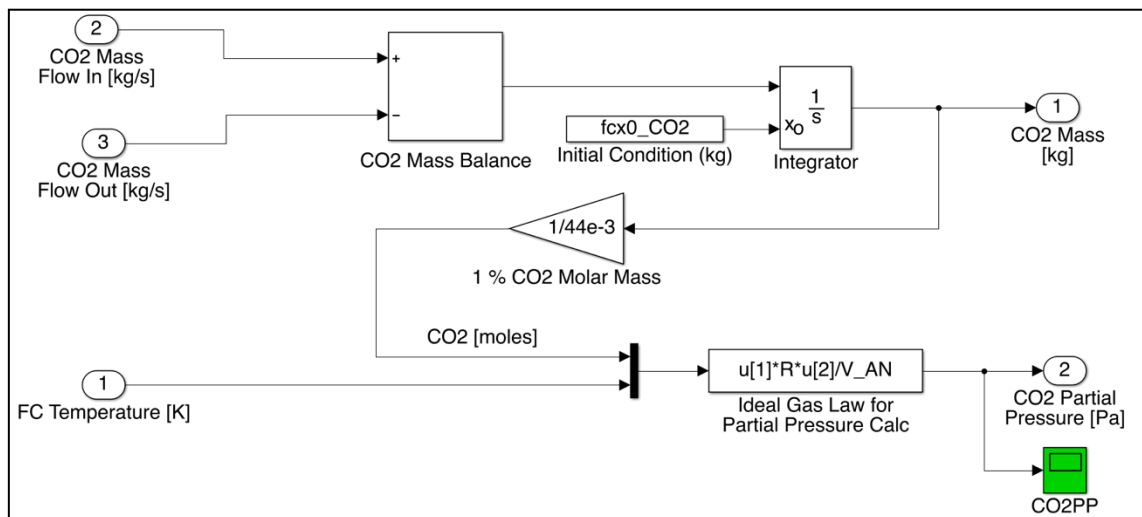


Fig. II - 30. Vista interior del subsistema de balance de masa del dióxido de carbono.

Una vez obtenidas las presiones parciales de cada especie comprendida en el fuel que circula por el ánodo, en el bloque *Pressure and Outlet Mole Fractions Calculation*, se calcula la presión en el ánodo y las concentraciones molares de cada una de las especies llegadas a este punto.

$$P_{anode} = p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{CO} + p_{CO_2} \quad (II-49)$$

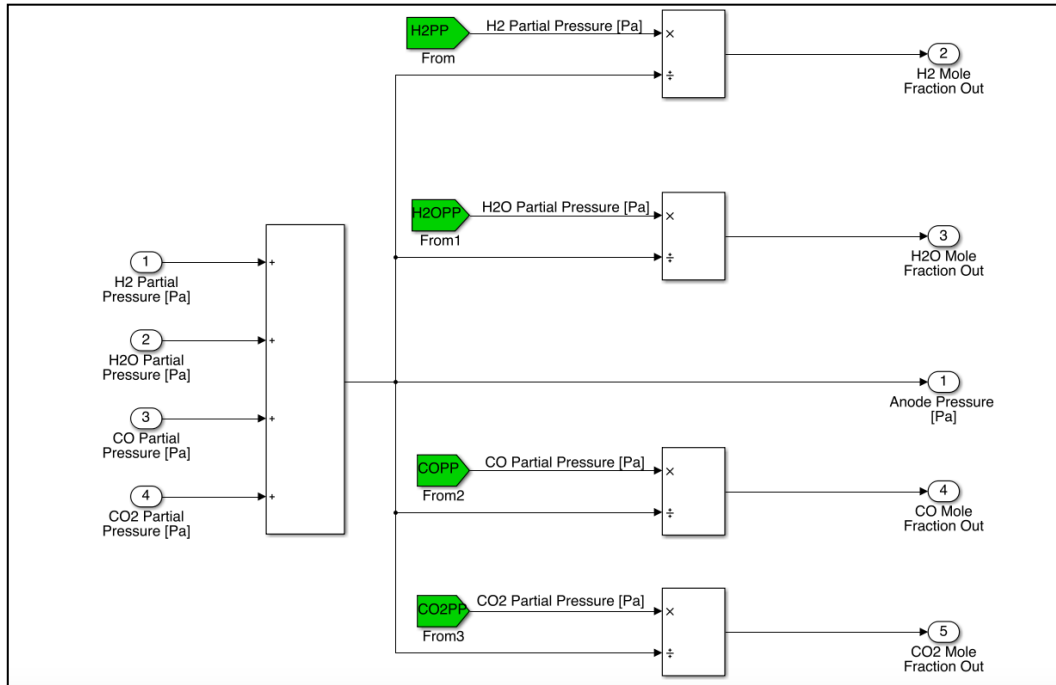
$$\chi_{H_2}^{out} = \frac{p_{H_2}}{P_{anode}} \quad (II-50)$$

$$\chi_{H_2O}^{out} = \frac{p_{H_2O}}{P_{anode}} \quad (II-51)$$

$$\chi_{CO}^{out} = \frac{p_{CO}}{P_{anode}} \quad (II-52)$$

$$\chi_{CO_2}^{out} = \frac{p_{CO_2}}{P_{anode}} \quad (II-53)$$

Y en Simulink:



**Fig. II - 31.** Vista interior del subsistema Pressure and Outlet Mole Fractions Calculation.

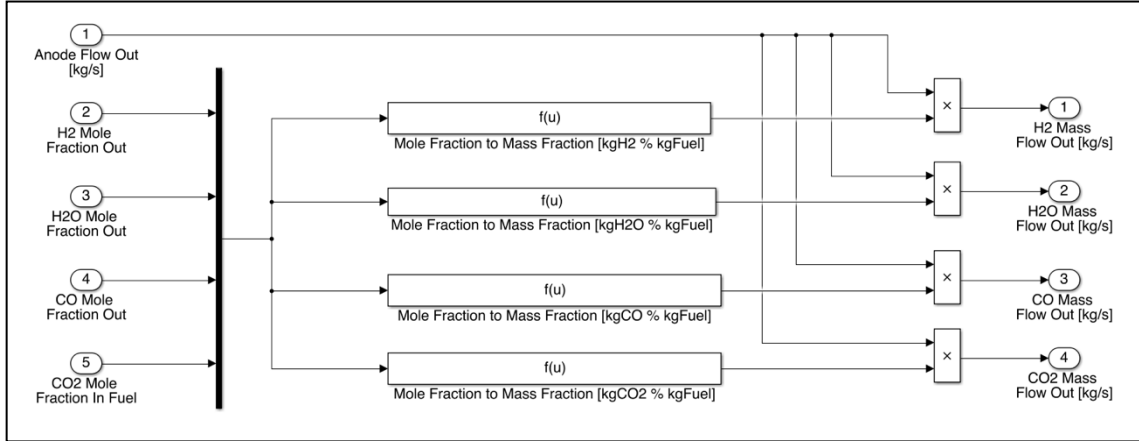
Finalmente, las fracciones molares obtenidas se transforman a fracciones másicas, que multiplicadas por el caudal de salida del ánodo, proporcionarán el caudal de salida de cada una de las especies, que será implementado en el balance de masas, cerrando la iteración.

$$Q_{H_2}^{out} = \omega_{H_2}^{out} \cdot Q_{an}^{out} \quad (II-54)$$

$$Q_{H_2O}^{out} = \omega_{H_2O}^{out} \cdot Q_{an}^{out} \quad (II-55)$$

$$Q_{CO}^{out} = \omega_{CO}^{out} \cdot Q_{an}^{out} \quad (II-56)$$

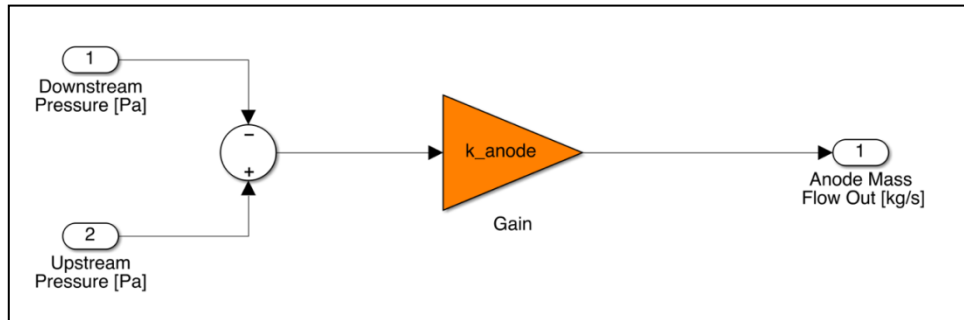
$$Q_{CO_2}^{out} = \omega_{CO_2}^{out} \cdot Q_{an}^{out} \quad (II-57)$$



**Fig. II - 32.** Vista interior del subsistema Outlet H2, H2O, CO, CO2 Mass Flow Calculation.

Del mismo modo que ocurre en el cátodo, la determinación del caudal de salida del ánodo se realiza a través de una constante experimental, multiplicada por la diferencia entre la presión del ánodo y la presión en el siguiente volumen, que en este caso es el ambiente ( $P_{atm}$ ).

$$Q_{an}^{out} = (P_{an} - P_{atm}) \cdot K_{an} \quad (II-58)$$

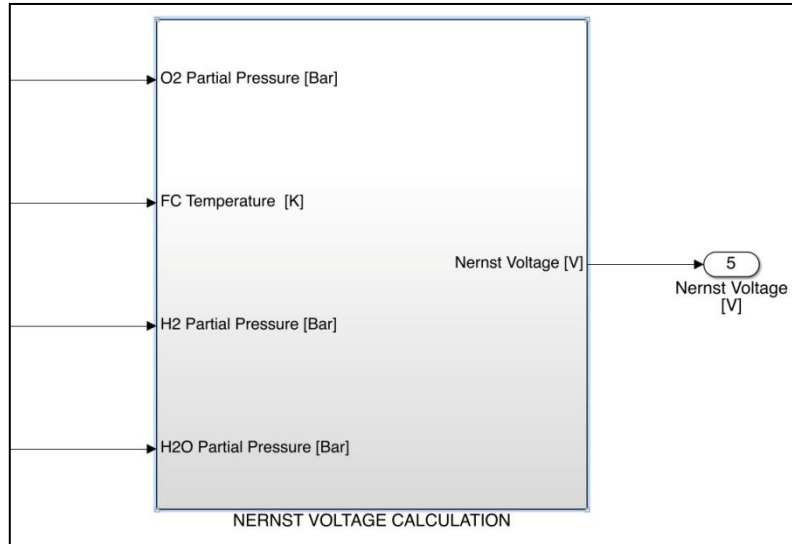


**Fig. II - 33.** Vista interior del subsistema Anode Mass Flow Out Calculation.

### 3.2.3.- Nernst Voltage Calculation

El subsistema *Nernst Voltage Calculation* es el último sistema que comprende el *Cathode Mass Flow Model*, y se nutre de las presiones parciales de oxígeno, hidrógeno y vapor de agua calculadas en los subsistemas del cátodo y del ánodo.

Las entradas de este sistema son las tres presiones parciales comentadas, pasadas a Bares, y la temperatura de operación de la pila (*FC Temperature*). El objetivo de pasar a Bares las presiones es el de simplificar la ecuación de Nernst, pudiendo utilizar la ecuación II-23.



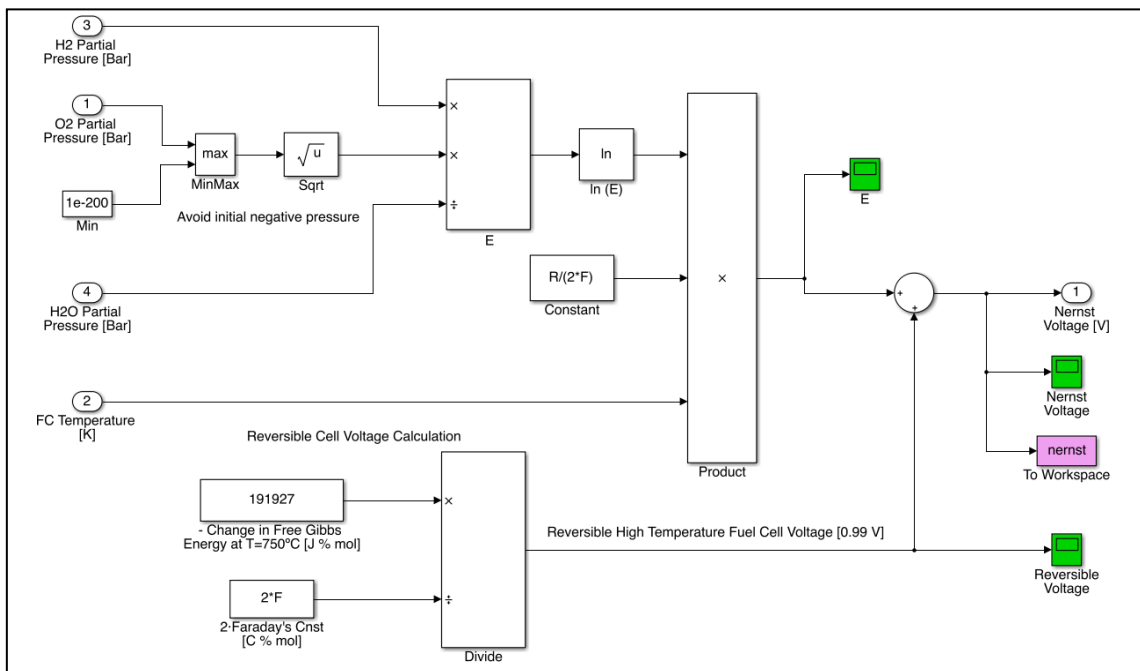
**Fig. II - 34.** Vista exterior subsistema Nernst Voltage Calculation, perteneciente al subsistema Stack.

El valor de  $-\Delta\bar{g}_f^0$  se calcula a partir de la metodología descrita en el apartado 1.1 del Bloque II de este trabajo, y puede consultarse un ejemplo de cálculo en el [APÉNDICE I](#).

Una vez realizado el cálculo, se obtiene:

$$E^o = \frac{-\Delta\bar{g}_f^0}{2F} = \frac{191927}{2 \cdot 96485} \approx 0,995 \text{ V}$$

El sistema queda representado en *Simulink*, una vez introducida la ecuación de Nernst, de la siguiente manera:



**Fig. II - 35.** Vista interior del subsistema Nernst Voltage Calculation.

### 3.3.- Outlet Manifold

El *Outlet Manifold* representa la salida de aire del sistema, y es el volumen posterior al cátodo. Está formado por los siguientes inputs:

- *Fuel Cell Temperature*
- *Inlet Mass Flow*: caudal de entrada al *Outlet Manifold*, que se corresponde al de salida del cátodo, en  $kg \cdot s^{-1}$ .
- *Downstream Pressure*: presión en el volumen posterior al *Outlet Manifold*, que se corresponde a la presión atmosférica, en atmósferas.

Que proporcionan los siguientes datos de salida:

- *Outlet Manifold Pressure*: presión localizada en el interior del *Outlet Manifold*, en atmósferas.
- *Outlet Mass Flow*: caudal de aire que sale del sistema, en  $kg \cdot s^{-1}$ .

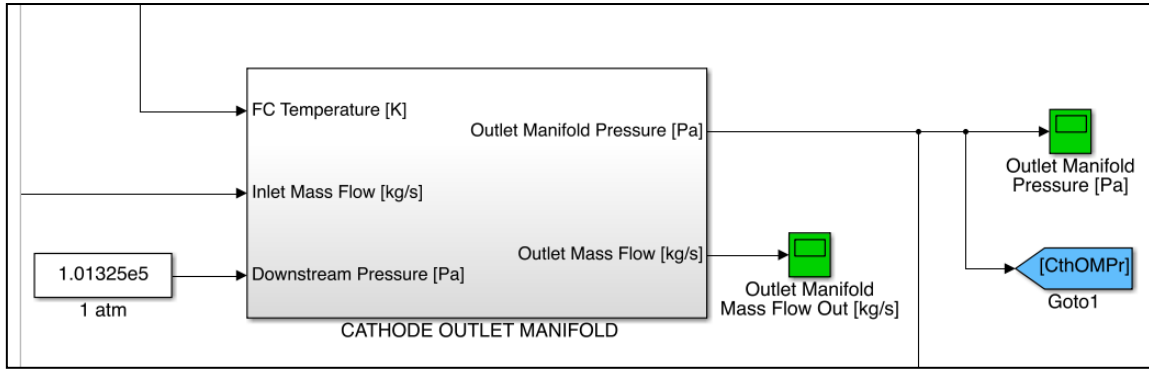


Fig. II - 36. Vista exterior del subsistema del Outlet Manifold.

El funcionamiento del *Outlet Manifold* es parecido al del *Inlet Manifold*, con la principal diferencia de que la temperatura del aire ha aumentado hasta la temperatura de operación de la pila y el caudal de aire se ha reducido, al reaccionar parte del oxígeno.

Se aplica la ley de los gases ideales para el cálculo de la presión del *Outlet Manifold*, en la cual se aplica el balance másico entre el caudal de entrada y el de salida. Este último se obtiene de la diferencia de presiones entre el interior del *Outlet Manifold* y el exterior (ambiente), multiplicada por la constante de válvula lineal  $K_{OM}$ , cerrando de esta manera la iteración.

$$\frac{dP_{OM}}{dt} = \frac{(Q_{air}^{in} - Q_{air}^{out}) \cdot T_{FC} \cdot R_{air}}{V_{OM}} \quad (II-59)$$

$$Q_{air}^{out} = (P_{OM} - P_{atm}) \cdot K_{OM} \quad (II-60)$$



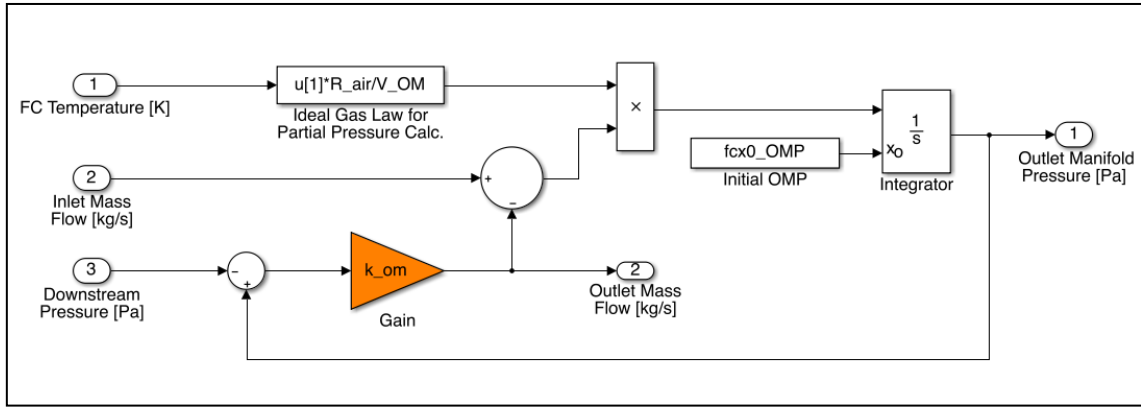


Fig. II - 37. Vista interior del subsistema del Outlet Manifold.

### 3.4.- Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas son calculadas a partir del valor de resistencia específica (ASR), tal y como se ha realizado en los modelos de primera y segunda generación. Al multiplicar este valor, expresado en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , por la densidad de corriente, expresada en  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , se obtienen las pérdidas óhmicas que deberán restarse al voltaje de Nernst generado por la pila.

$$V_{ohm} = ASR \cdot i \quad (\text{II-61})$$

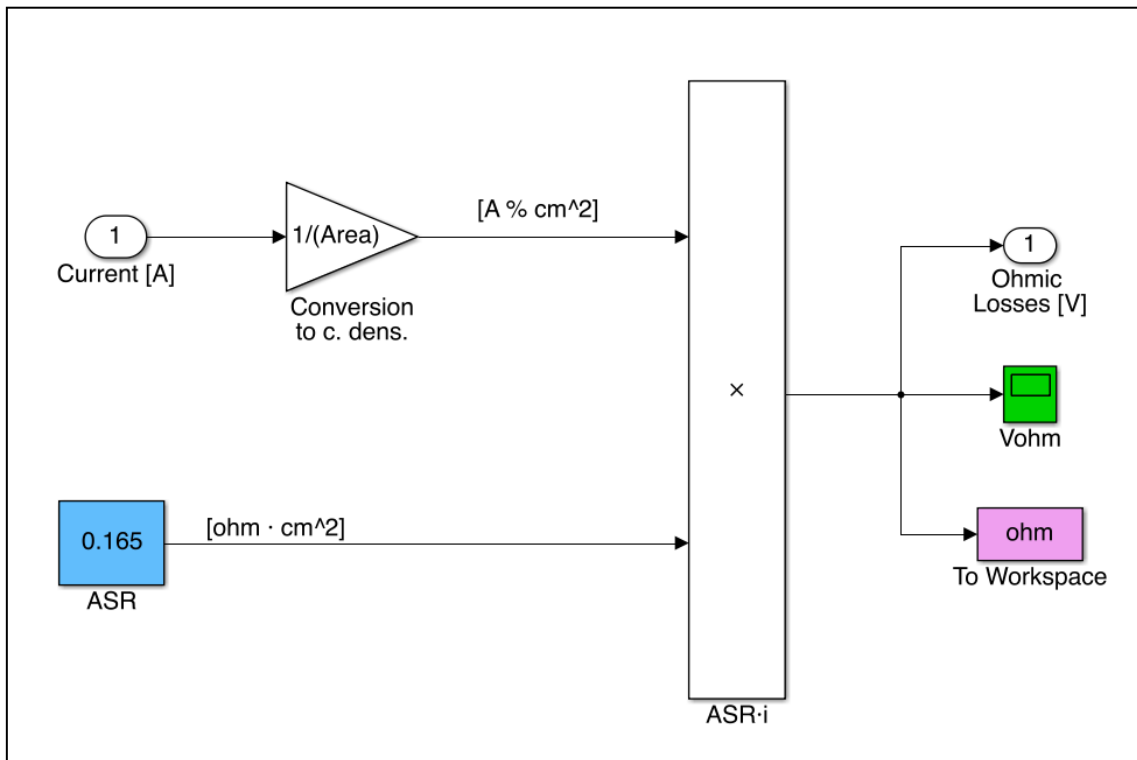


Fig. II - 38. Vista interior del subsistema Ohmic Losses Calculation.

Nótese que, aunque la temperatura no aparezca como un parámetro en este subsistema, el valor de la resistencia específica ya está calculado a una temperatura o rango de temperaturas determinado. Por lo tanto, si se modifica de manera notable el valor de la temperatura, deberá adaptarse el valor de la ASR.

### 3.5.- Pérdidas por activación

Una vez vistos los problemas ocasionados al diferenciar entre las zonas de alta y baja densidad de corriente para calcular las pérdidas por activación, se decide recuperar el método descrito en trabajos como los de Abraham Gebregergis et. al [28], TVVS Lakshmi et. al [20] o A. K. Saha et. al [19], donde la ecuación II-37 puede introducirse en *Simulink* como:

$$V_{act} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln \left( z + \sqrt{1 + z^2} \right) \quad (\text{II-62})$$

Siendo:

$$z = \frac{i}{2 \cdot i_o} \quad (\text{II-63})$$

Previamente al cálculo de las pérdidas por activación mediante la ecuación II-62 , se dedican dos bloques (cátodo y ánodo) para el cálculo de la densidad de corriente de intercambio de electrones ( $i_o$ ), mediante las ecuaciones I-34 y I-35.

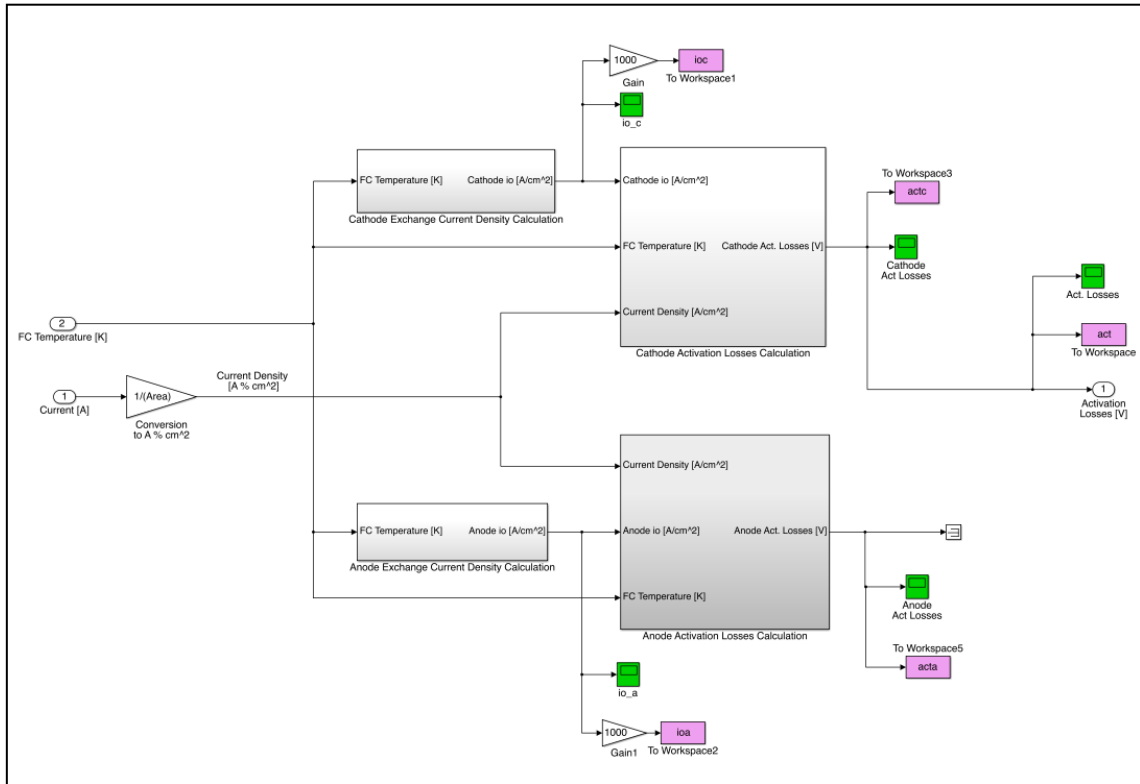


Fig. II - 39. Vista interior del subsistema Activation Losses Calculation.

Nótese como las pérdidas por activación en el ánodo son despreciadas.

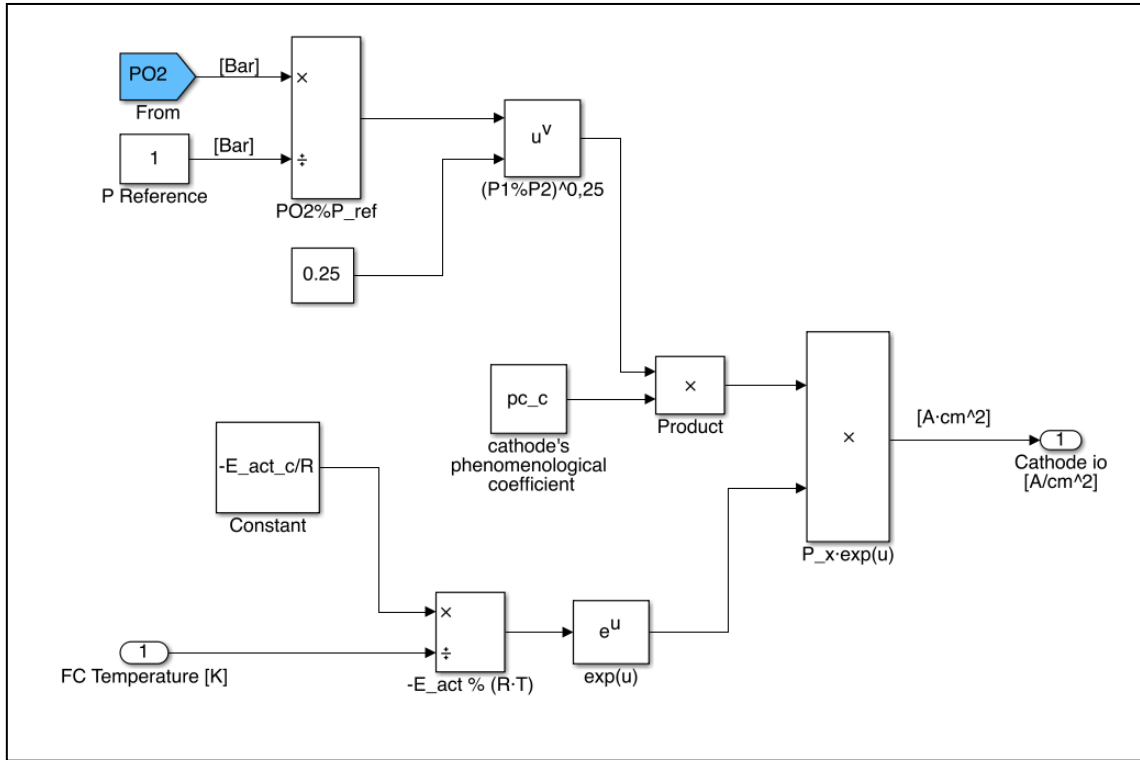


Fig. II - 40. Vista interior del subsistema Cathode Exchange Current Density Calculation.

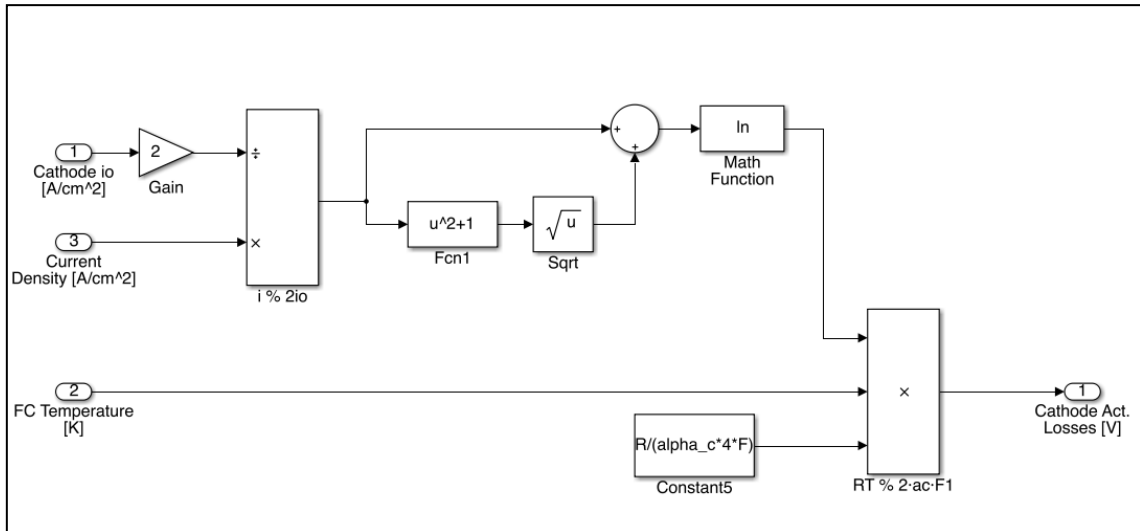


Fig. II - 41. Vista interior del subsistema Cathode Activation Losses.

### 3.6- Balance de pérdidas

Finalmente, y a partir de una sencilla función, se modela el balance de pérdidas del sistema, restando el valor de los sobrevoltajes óhmicos y lo causados por la activación al voltaje de Nernst, obteniendo el voltaje útil obtenible de la pila de combustible.

$$V_{FC} = V_{Nernst} - V_{act} - V_{ohm} \quad (II-64)$$

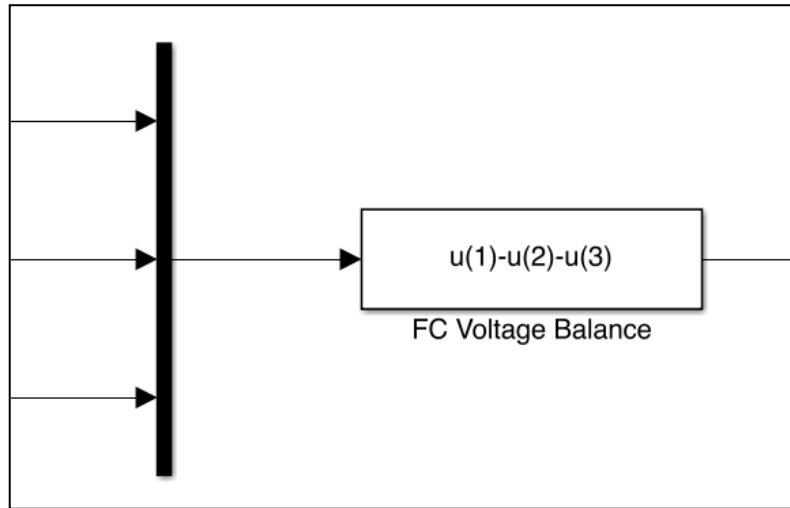


Fig. II - 42. Detalle del balance de pérdidas del sistema de la pila SOFC.

### 3.7.- Determinación y ajuste de parámetros

Una vez definido el modelo implementado para describir el comportamiento electroquímico de una pila de combustible del tipo SOFC, se pretenden adaptar sus resultados a aquellos obtenidos experimentalmente por el IREC. Para ello, existen una serie de parámetros numéricos que pueden modificarse, con el fin de obtener los resultados deseados.

#### 3.7.1.- Volumen de los subsistemas

En el momento de obtener el presente modelo electroquímico no se disponía de información referente a los volúmenes de los diferentes subsistemas en los cuales se divide el sistema electroquímico de la pila de combustible, por lo que se usan los mismos valores implementados en el modelo realizado por Jay T. Pukrushpan et. al [26].

$$V_{IM} = 0,02 \text{ m}^3$$

$$V_{CA} = 0,01 \text{ m}^3$$

$$V_{AN} = 0,005 \text{ m}^3$$

$$V_{OM} = 0,005 \text{ m}^3$$

#### 3.7.2.- Temperatura de entrada de los gases

En una de las reuniones entre el IRI y el IREC, se determinó que los gases que alimentan la pila de combustible (hidrógeno y oxígeno) entraban a una temperatura de 350°C (623K), por lo que esta es la temperatura implementada en el subsistema *Inlet Manifold*.

### 3.7.3.- Constantes de válvula lineal

Las constantes que caracterizan el comportamiento de las válvulas que separan el caudal de cada uno de los tres volúmenes (y la que separa el último volumen del exterior), se determinan mediante la caída de presión deseada.

Basándose en la experiencia obtenida en el empleo de pilas de combustible del tipo PEMFC en el IRI, se decide aplicar una diferencia de de presión total de 150 mbar en, desglosándose en una pérdida de 20 mbar entre *Inlet Manifold* y el Cátodo, 100 mbar entre Cátodo y *Outlet Manifold* y 30 mbar entre el *Outlet Manifold* y el exterior.

En el caso del ánodo, este trabaja prácticamente a presión atmosférica, por lo que la caída de presión entre el ánodo y el exterior es de 3 mbar.

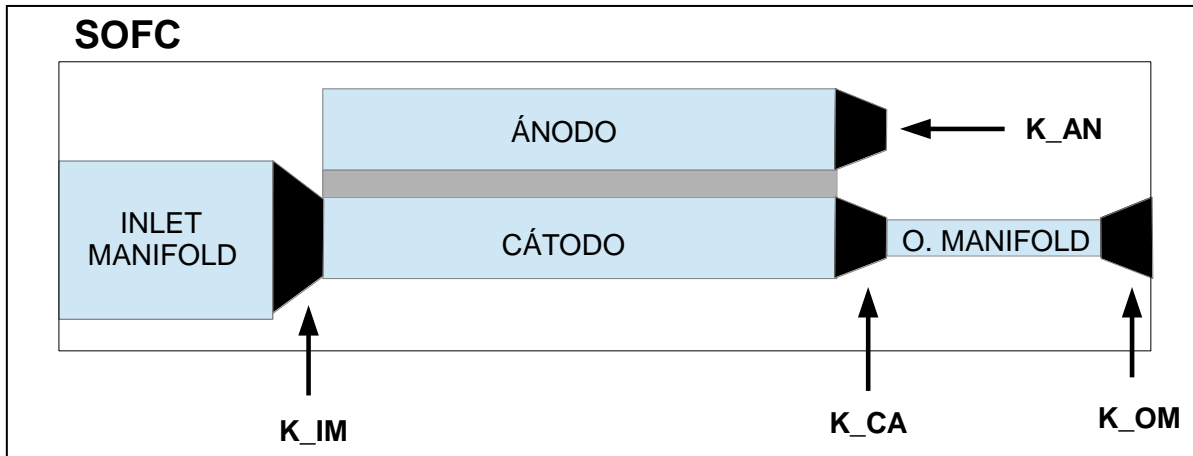


Fig. II - 43. Representación esquemática del sistema de la pila SOFC.

Simulando el modelo con el fin de obtener las caídas de presión deseadas, se obtienen las siguientes constantes de válvula lineal:

$$K_{IM} = 5 \cdot 10^{-8} \frac{kg}{Pa \cdot s}$$

$$K_{CA} = 9,385 \cdot 10^{-9} \frac{kg}{Pa \cdot s}$$

$$K_{OM} = 3,35 \cdot 10^{-8} \frac{kg}{Pa \cdot s}$$

$$K_{AN} = 1,5 \cdot 10^{-8} \frac{kg}{Pa \cdot s}$$

### 3.7.4.- Coeficientes fenomenológicos

Finalmente, se determinan los coeficientes fenomenológicos aplicados en el cálculo de la densidad de corriente de intercambio de electrones ( $i_o$ ), que será utilizada en el cálculo de las pérdidas por activación.

A partir de la curva de polarización obtenida por el IREC, y conociendo los valores del voltaje de Nernst (simulación) y de las pérdidas óhmicas de la pila ( $ASR \cdot i$ ) a cada

punto de densidad de corriente, es posible determinar la curva de pérdidas por activación:

$$V_{act} = V_{Nernst} - V_{FC} - V_{ohm} \quad (II-65)$$

De esta manera, se puede variar el valor del coeficiente fenomenológico del cátodo ( $\gamma_c$ ) hasta adaptar la curva experimental a la curva obtenida por el modelo.

El valor que mejor realiza esta aproximación hacia la curva experimental es  $415,5 \text{ kA} \cdot \text{cm}^{-2}$ :

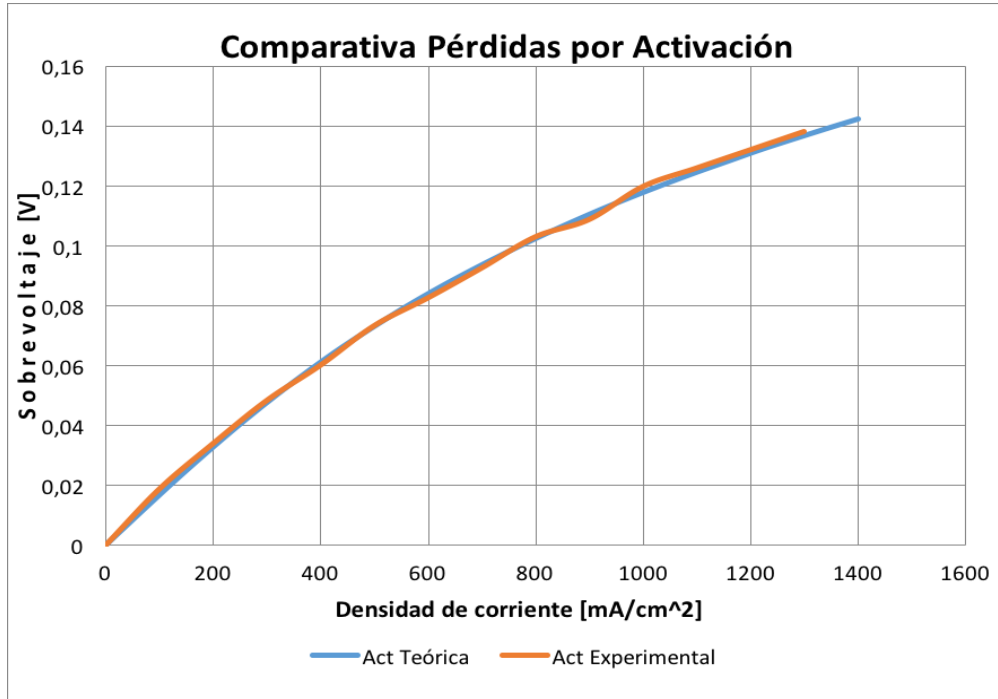


Fig. II - 44. Comparativa de pérdidas por activación experimentales y teóricas.

Pueden consultarse los datos empleados para la realización de la curva experimental en el [APÉNDICE IV](#).

### 3.8.- Validación y resultados del modelo electroquímico

Una vez determinados todos los parámetros que componen el modelo electroquímico construido, se pasa a su simulación. Se realizan tres simulaciones a tres temperaturas distintas, con el objetivo de observar como varía el modelo, avanzándose al que sería el siguiente paso del proyecto, el control de temperatura. Aún así, el objetivo principal de la simulación del modelo es su verificación mediante los datos experimentales, y es por ello que en una de esas tres simulaciones la temperatura empleada es la temperatura a la que opera la pila del IREC (750°C).

Como se puede observar en muchas de las capturas del modelo, mostradas en el punto anterior, aparece el bloque *To Workspace*, que permite transportar el resultado obtenido en *Simulink* al entorno *Matlab*, y de esta manera obtener tablas de valores (*array*) con las que realizar gráficos (*plot*).

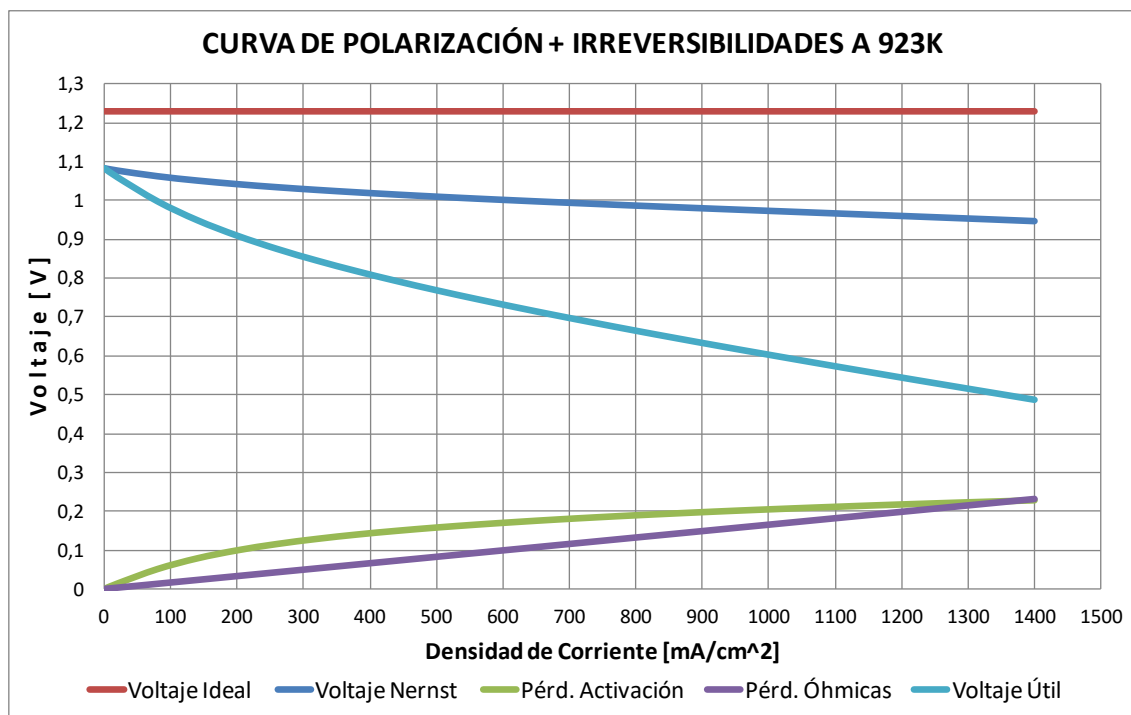
Antes de ofrecer la curva de polarización obtenida, junto a las irreversibilidades de la pila, se recuerdan los valores empleados en la simulación.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
<b>Area</b>	50	$cm^2$
<b>Temp. Operación</b>	<i>Variable</i>	<i>K</i>
<b>T. entrada Aire</b>	623	<i>K</i>
<b>Nº Celdas en serie</b>	1	<i>celdas</i>
<b><math>E^0</math></b>	1,09	<i>V</i>
<b>Flujo fuel</b>	$2,14 \cdot 10^{-6}$	<i>kg/s</i>
<b>Flujo aire seco</b>	$1 \cdot 10^{-4}$	<i>kg/s</i>
<b><math>\chi_{O_2}</math> en aire seco</b>	21	%
<b><math>\chi_{H_2O}</math> en fuel</b>	5	%
<b><math>\chi_{CO}</math> en fuel</b>	0	%
<b><math>\chi_{CO_2}</math> en fuel</b>	0	%
<b><math>E_{act_c}</math></b>	120000	<i>J/mol</i>
<b><math>\gamma_c</math></b>	415,5	<i>kA/cm<sup>2</sup></i>
<b><math>\alpha_c</math></b>	0,3	-
<b>ASR</b>	0,165	$\Omega \cdot cm^2$
<b><math>K_{IM}</math></b>	$5 \cdot 10^{-8}$	<i>kg/(Pa · s)</i>
<b><math>K_{CA}</math></b>	$9,385 \cdot 10^{-9}$	<i>kg/(Pa · s)</i>
<b><math>K_{AN}</math></b>	$3,35 \cdot 10^{-8}$	<i>kg/(Pa · s)</i>
<b><math>K_{OM}</math></b>	$1,5 \cdot 10^{-8}$	<i>kg/(Pa · s)</i>
<b><math>V_{IM}</math></b>	0,02	<i>m<sup>3</sup></i>
<b><math>V_{CA}</math></b>	0,01	<i>m<sup>3</sup></i>
<b><math>V_{AN}</math></b>	0,005	<i>m<sup>3</sup></i>
<b><math>V_{OM}</math></b>	0,005	<i>m<sup>3</sup></i>

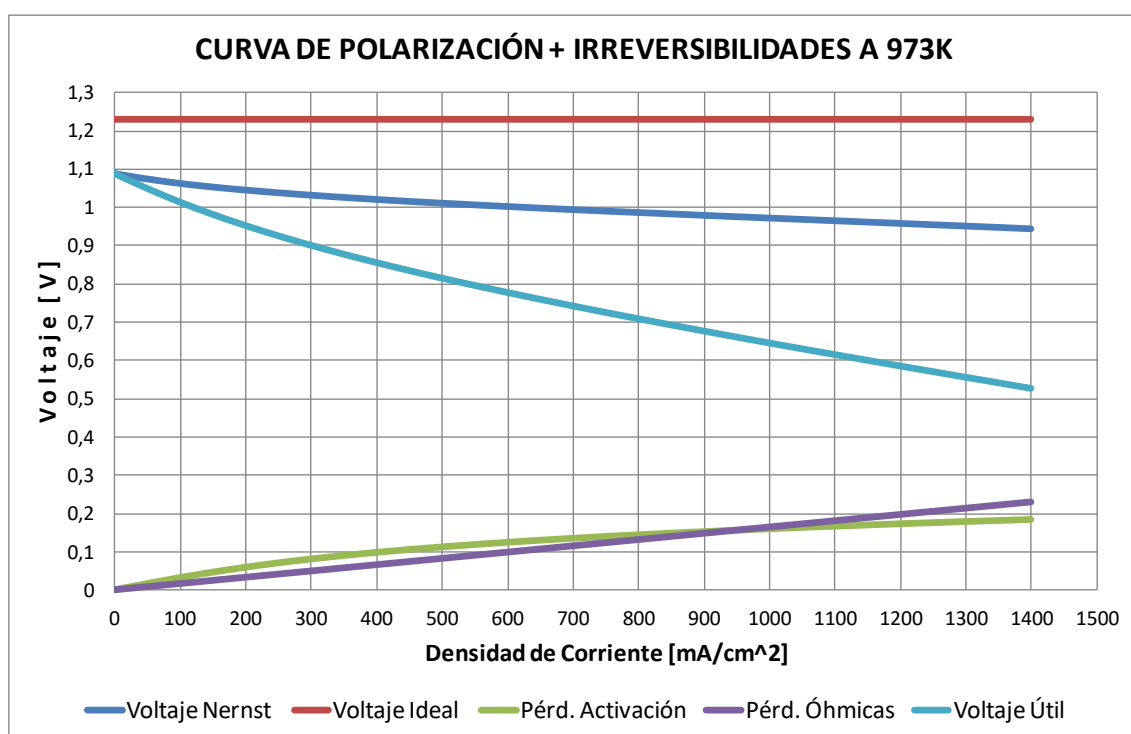
**Tabla II - 4.** Parámetros empleados para la simulación del modelo S10.

### 3.8.1.- Curvas de polarización

A continuación se representan gráficamente las curvas de polarización obtenidas al simular a diferentes temperaturas el modelo llamado S10, correspondiente al modelo electroquímico descrito en los apartados anteriores.



**Fig. II - 45.** Curva de polarización modelo S10 a T=923K. Elaborado con Excel.



**Fig. II - 46.** Curva de polarización modelo S10 a T=973K. Elaborado con Excel.



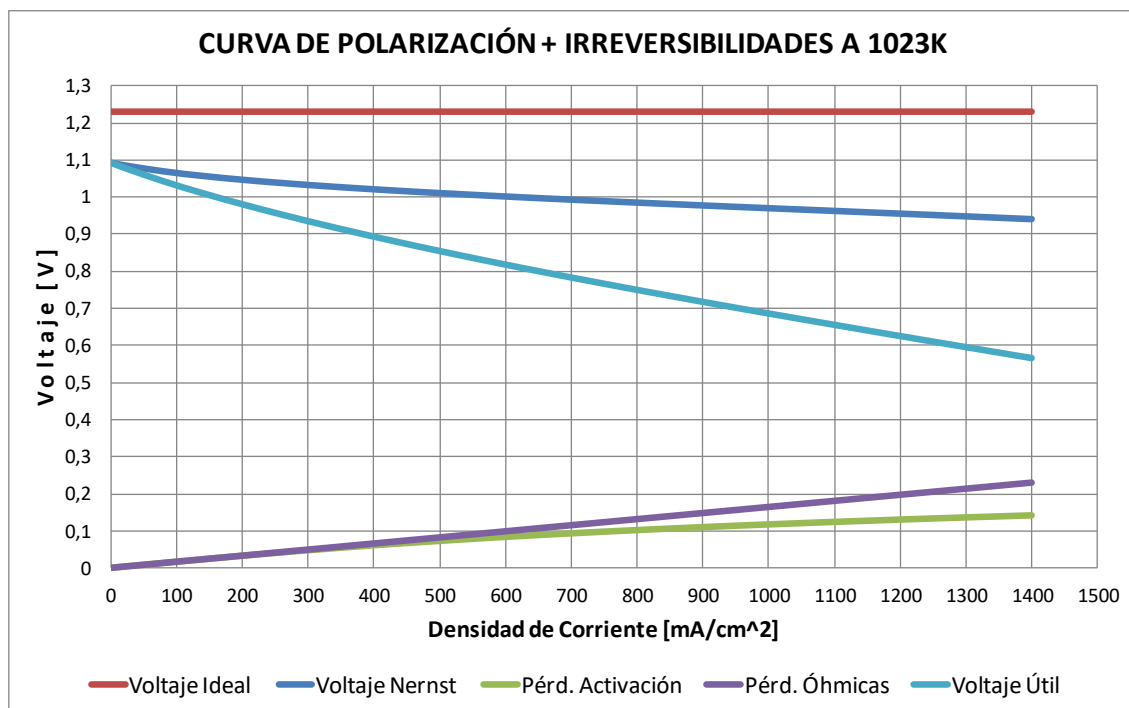


Fig. II - 47. Curva de polarización modelo S10 a T=1023K. Elaborado con Excel.

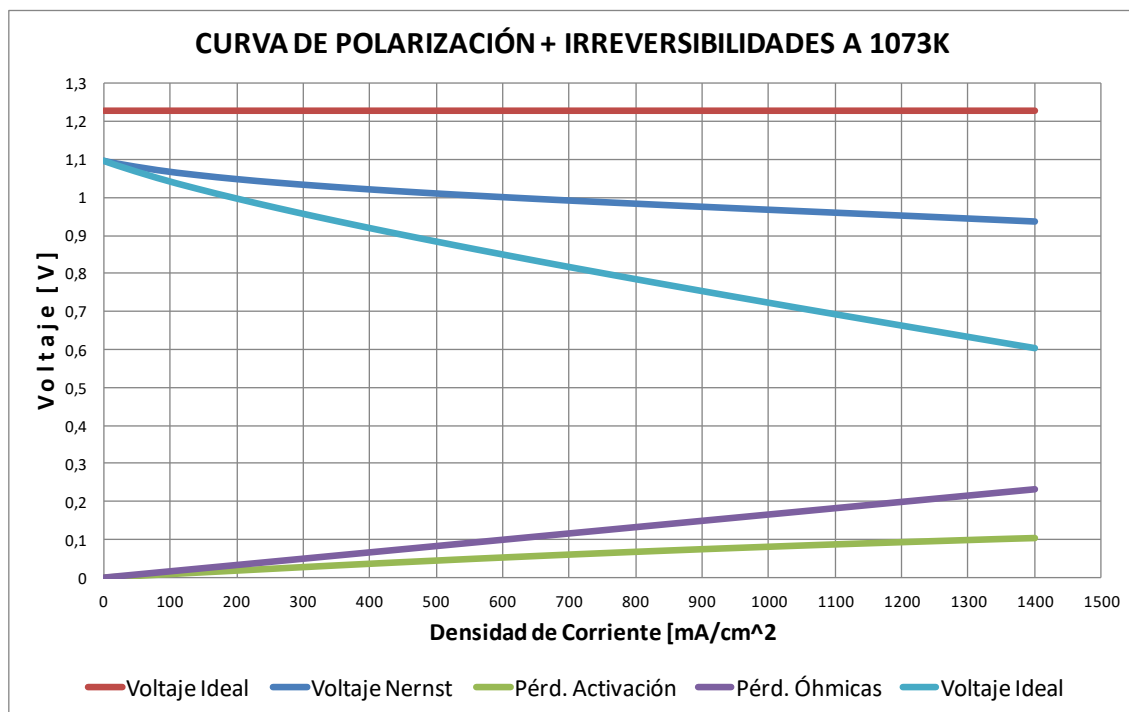


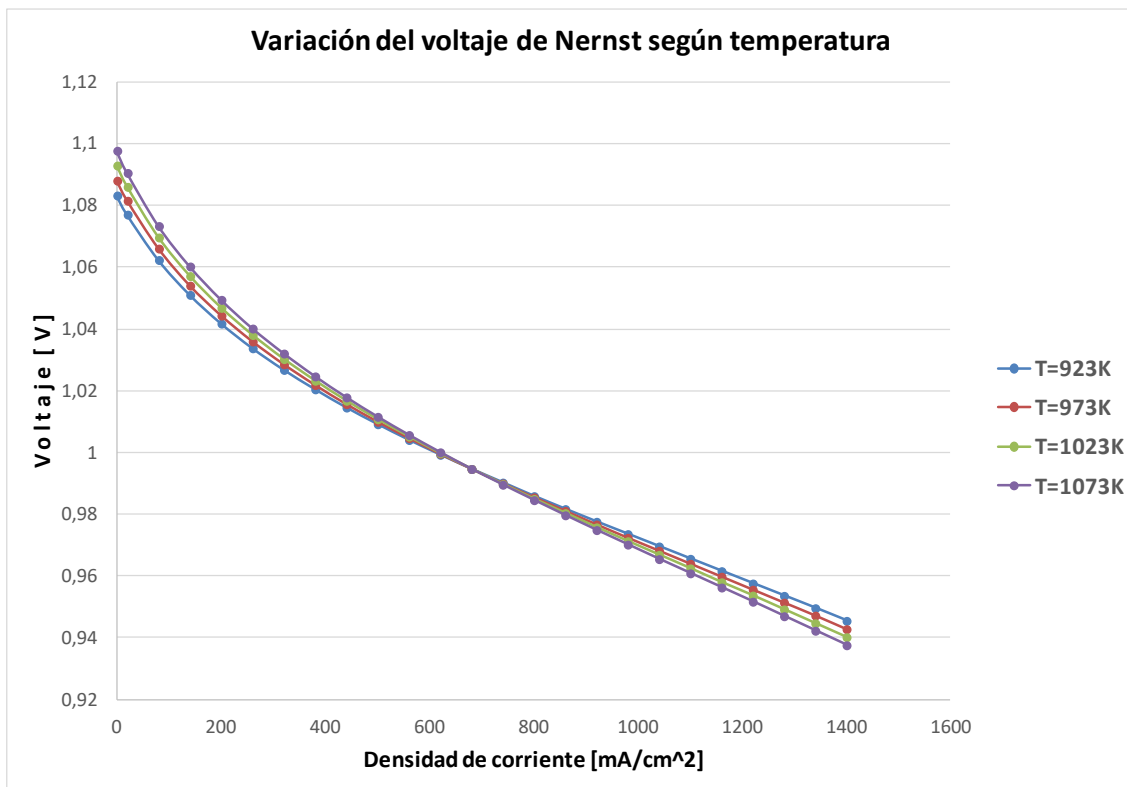
Fig. II - 48. Curva de polarización modelo S10 a T=1073K. Elaborado con Excel.

Resulta fácil observar como las pérdidas debidas a la activación son menos acentuadas a medida que la pila trabaja a mayor temperatura, y por tanto, ésta puede ofrecer mayor voltaje útil.

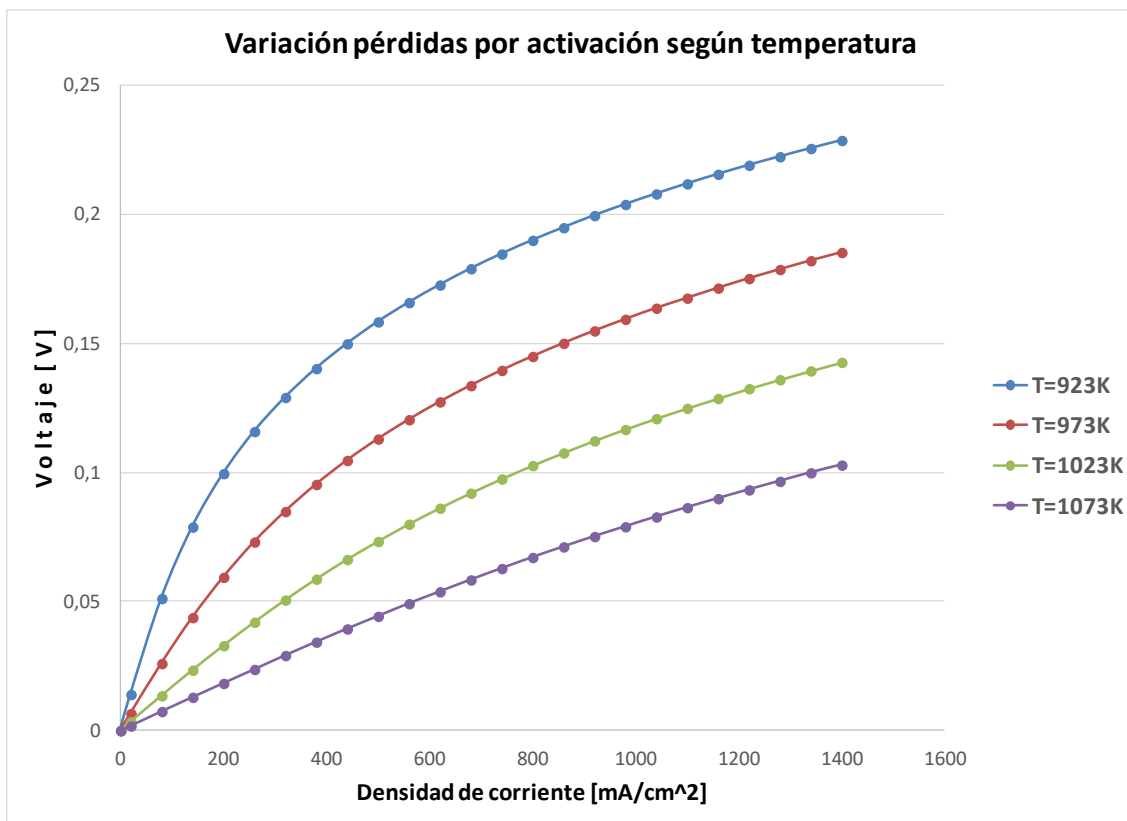
En cuanto al voltaje de Nernst, se puede apreciar en los datos numéricos como a mayor temperatura permite un mayor voltaje en circuito abierto, pero al aumentar la demanda de corriente, su descenso es más acentuado que en el caso de trabajar en menor temperatura.

Obviamente, las pérdidas óhmicas son iguales en los 4 casos, ya que el valor de la ASR se ha mantenido constante. En la realidad, el valor de la resistencia específica es variable en función de la temperatura, pero debido a que se está trabajando en un rango pequeño (150K), se desprecia esta variación, usando el mismo valor para las 4 simulaciones.

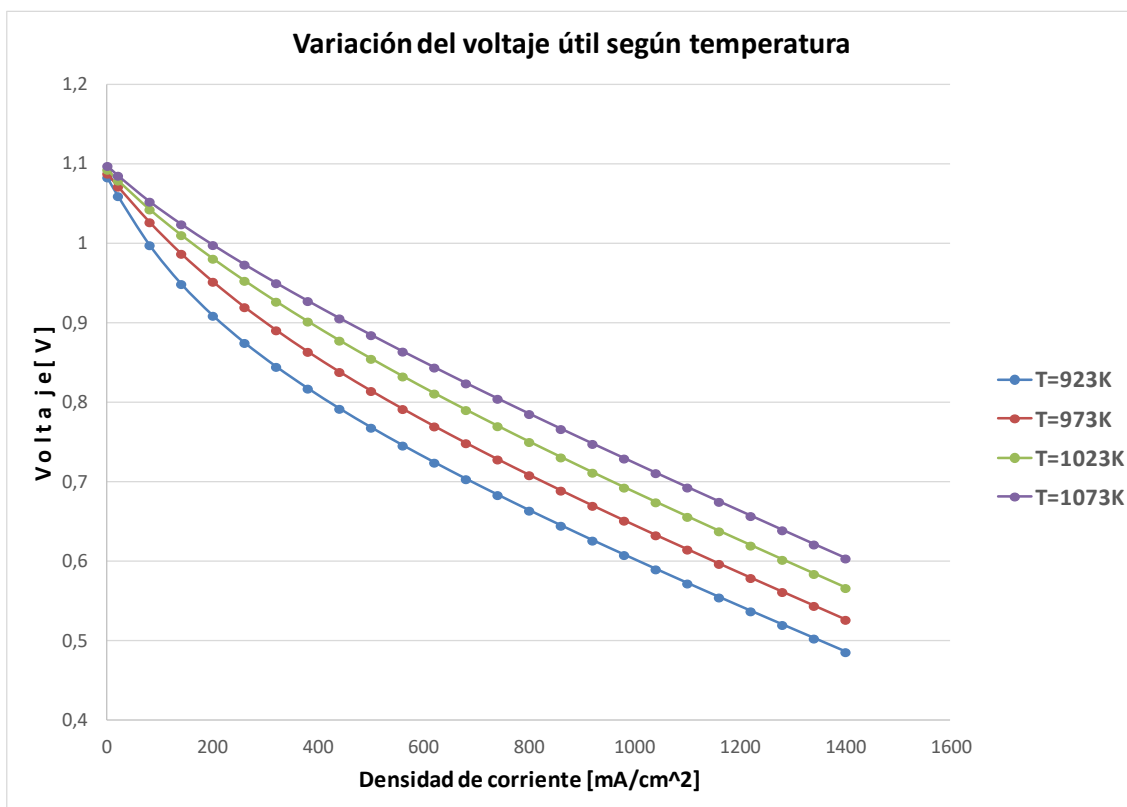
Seguidamente se ofrece la comparativa entre los tres valores que se ven modificados debido al efecto de la temperatura:



**Fig. II - 49.** Variación del Voltaje de Nernst del modelo S10 respecto la densidad de corriente a diferentes temperaturas. Elaborado con Excel.



**Fig. II - 50.** Variación de las Pérdidas por Activación del modelo S10 respecto la densidad de corriente a diferentes temperaturas. Elaborado con Excel.



**Fig. II - 51.** Variación del Voltaje Útil del modelo S10 respecto la densidad de corriente a diferentes temperaturas. Elaborado con Excel.

Es posible observar en los resultados obtenidos como la variación de la temperatura afecta notablemente en el comportamiento de la pila de combustible SOFC simulada. Esta observación refuerza la idea de implementar un control de la temperatura en la pila, para que siempre trabaje en aquellas condiciones deseadas.

Pueden consultarse los datos empleados para la realización de los gráficos anteriores, junto con otra información complementaria, como las presiones en los diferentes volúmenes, en el [APÉNDICE V](#).

### 3.9.- Limitaciones del modelo electroquímico

El modelo que intenta reproducir el comportamiento electroquímico de la pila de combustible SOFC empleada en el IREC presenta una serie de limitaciones, que hace que sus resultados no reflejen al 100% la realidad.

En primer lugar, las presiones parciales de los gases que intervienen en las reacciones de la pila son calculadas tomando la temperatura de operación de la pila. Sin embargo, los gases salientes del *Inlet Manifold* aún no han alcanzado la temperatura de operación en los primeros instantes de recorrido a través del stack.

En segundo lugar, la fracción molar de las especies que salen de la pila es calculada empleando las presiones parciales promedio obtenidas del bloque que le precede, por lo que se está tomando el valor de la fracción molar promedio como el valor de la fracción molar de salida. Esta imprecisión provoca que el valor del caudal de salida no sea el real, y por lo tanto el balance másico es erróneo, repercutiendo en la posterior obtención de las presiones parciales.

Ambas deficiencias comentadas podrían evitarse realizando un modelo discretizado, es decir, dividiendo en múltiples volúmenes tanto el cátodo como el ánodo, analizando en cada uno de ellos las propiedades de los fluidos que contienen.

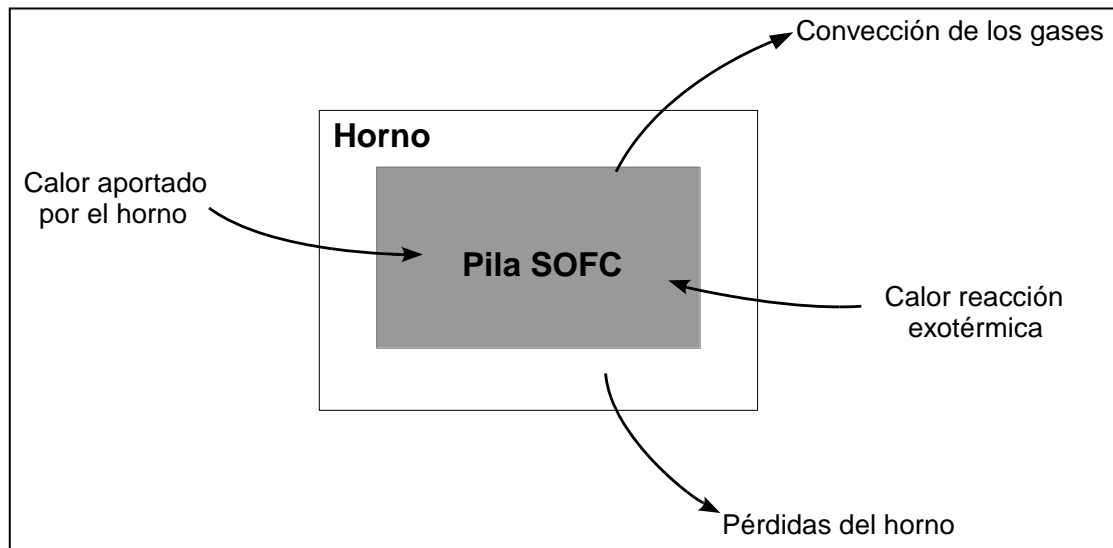
Otra limitación no menos importante es que se toma una temperatura constante para todo el sistema, cuando en la realidad podrían existir pequeños gradientes de temperatura entre celdas o entre la entrada y la salida de una misma celda. En el modelo existente, se supone que la temperatura tomada es la media de todas las temperaturas existentes en la pila.

Finalmente, el hecho de que los caudales sean inputs que se mantienen constantes durante todo el tiempo de operación de la pila hace que, a densidades de corriente bajas, las estequiometrias de las especies que participan en la reacción química sean muy elevadas, lo que se traduce como un bajo aprovechamiento de estos recursos. El malbaratamiento del aire no es tan crítico como el del hidrógeno, que resulta difícil y cara su obtención y almacenamiento. Con el objetivo de reducir este mal aprovechamiento, se podría modificar el modelo para que la estequiometría de los gases de entrada (o al menos solo la del hidrógeno) se mantuviera constante para cualquier valor de corriente que se pida a la pila.

#### 4.- Gestión térmica de la pila SOFC

Una vez considerados los aspectos electroquímicos de la pila SOFC, la investigación se centra en el control de la temperatura del modelo y su balance térmico.

Las pilas de combustible tipo SOFC operan a altas temperaturas, por lo que requieren de una aportación de calor inicial para acelerar su puesta en marcha. Esta fuente de calor puede provenir de la combustión de hidrógeno u otro combustible, que puede ser emulada de forma experimental mediante un horno. Además, la propia actividad exotérmica de la pila también proporciona calor, disminuyendo las necesidades térmicas a aportar. Por otro lado, la pila de combustible cederá parte de su energía calorífica a los gases que entran en ella (aire y fuel) y otra parte será cedida al ambiente, debido al gradiente térmico formado entre el horno que contiene la pila y el aire exterior.



**Fig. II - 52.** Representación esquemática de los flujos de energía calorífica de la pila SOFC.  
Elaboración propia.

El objetivo de la gestión térmica de la pila SOFC empleada en el IREC es el de alcanzar la temperatura de operación mediante la acción de un horno, y una vez se ha llegado a esta temperatura deseada, poder apagarlo, con el fin de que el propio calor proporcionado por la reacción exotérmica de la pila sea suficiente para compensar las pérdidas del sistema, y de esta manera mantener la temperatura constante.

##### 4.1.- Balance térmico

El balance térmico descrito en el punto anterior puede definirse mediante ecuaciones, y ser incorporado al modelo realizado con *Simulink*.

##### 4.1.1.- Calor generado por la pila

Se entenderá como calor generado por la pila toda aquella energía que no sea transformada en electricidad.

Tomando el cambio en la entalpía de formación del agua líquida (considerando el poder calorífico superior) como la energía máxima generada por la reacción redox, la parte no convertida en electricidad resultará del producto de esta energía máxima por uno menos su rendimiento ( $1 - \eta_{fc}$ ).

En el apartado 1.5 del Bloque II de este trabajo se define el rendimiento de una pila de combustible como  $0,675 \cdot V_{\text{útil}}$  (siendo  $V_{\text{útil}}$  el voltaje proporcionado por cada celda de la pila), por lo que el calor generado por la pila puede calcularse como:

$$\dot{Q}_{fc} = \Delta \bar{h}_f(H_2O) \cdot (1 - \eta_{fc}) = 285,83 \cdot (1 - 0,675 \cdot V) \frac{kJ}{mol} \quad (\text{II-66})$$

Nótese como las unidades en las cuales se expresa la energía térmica calculada no son las estándar. Multiplicando los kilojoules por mol obtenidos por el caudal de hidrógeno generado en moles por segundo es posible obtener el valor del calor generado por la pila en kilojoules por segundo o kilowatts.

$$\dot{Q}_{fc} = 285,83 \cdot (1 - 0,675 \cdot \eta_{fc}) \left[ \frac{kJ}{mol} \right] \cdot Q_{H_2}^r \left[ \frac{mol}{s} \right] = \left[ \frac{kJ}{s} \right] = [kW] \quad (\text{II-67})$$

#### 4.1.2.- Calor aportado a la pila

El calor aportado a la pila SOFC, con el fin de acelerar su puesta en marcha, se suministra experimentalmente gracias a un horno. En el modelo teórico puede simularse esta fuente de calor mediante un controlador proporcional, al cual se le marca una temperatura objetivo que debe alcanzar.

#### 4.1.3.- Convección de los fluidos que entran a la pila

Al entrar los gases que actúan en el sistema a una temperatura diferente de la que opera la pila, existe un componente de pérdidas térmicas asociado al flujo de calor que se produce entre el cuerpo de la pila y los fluidos que circulan por su interior.

Se podrá calcular el valor de estas pérdidas a partir de la diferencia de energía que posea cada flujo entre la salida y la entrada de la pila, que se corresponderá con la cantidad de calor cedida por la pila a los fluidos durante el recorrido por su interior.

$$\dot{Q}_{\text{convección}} = \dot{Q}_{\text{fluido}}^{\text{out}} - \dot{Q}_{\text{fluido}}^{\text{in}} \quad (\text{II-68})$$

$$\dot{Q}_{\text{fluido}}^{\text{in}} = C p_{in} \cdot \dot{m}_{in} \cdot T_{in} \quad (\text{II-69})$$

$$\dot{Q}_{\text{fluido}}^{\text{out}} = C p_{out} \cdot \dot{m}_{out} \cdot T_{out} \quad (\text{II-70})$$

Siendo:

- $\dot{Q}_{\text{fluido}}^{\text{in}}$  y  $\dot{Q}_{\text{fluido}}^{\text{out}}$  el calor que posee cada fluido a la entrada y a la salida de la pila respectivamente, en  $kJ \cdot s^{-1}$ .
- $C p_{in}$  y  $C p_{out}$  calores específicos de cada fluido a la entrada y a la salida de la pila respectivamente, en  $kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ .
- $\dot{m}_{in}$  y  $\dot{m}_{out}$  los caudales máxicos de cada fluido a la entrada y a la salida de la pila respectivamente, en  $kg \cdot s^{-1}$ .

- $T_{in}$  y  $T_{out}$  las temperaturas de entrada y de salida de la pila de cada fluido, en K.

Resulta importante destacar como el valor de los calores específicos es variable respecto a la temperatura. Este puede calcularse mediante las ecuaciones I-8, I-9 y II-10 del Bloque I del trabajo para el hidrógeno, el oxígeno y el vapor de agua respectivamente, y mediante la siguiente ecuación para el nitrógeno, obtenida de [52]:

$$Cp_{N_2} = 19,50583 + 19,88705 \cdot \frac{T}{1000} - 8,598535 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + 1,369784 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^3 + \frac{0,527601}{\left(\frac{T}{1000}\right)^2} \quad (II-71)$$

Esta ecuación es válida para rangos de temperatura entre 500 y 2000 K, y ofrece el calor específico del nitrógeno en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ . Con el fin de transformar esta magnitud a  $kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$  basta con dividir el resultado obtenido por la masa molar de la especie, en  $kg \cdot mol^{-1}$ .

En referencia al valor de los caudales másicos, estos podrán obtenerse del modelo electroquímico previamente descrito.

La temperatura de entrada de los gases se tomará constante (623 K según los experimentos realizados por el IREC) mientras que la de salida dependerá de la temperatura a la que esté operando la pila en ese momento, que dependerá del balance de todas las aportaciones y subtracciones de energía calorífica.

Por lo tanto, se realiza para cada uno de los 4 gases que intervienen en la pila (oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y vapor de agua) el cálculo de las pérdidas por convección que ocasionan durante el funcionamiento de la pila, ya que por parte del IREC aún no se han reportado ensayos con fueles que contengan monóxido y dióxido de carbono.

#### 4.1.4.- Pérdidas por comportamiento no adiabático

Las paredes del horno que contiene la pila no son adiabáticas, por lo que existe parte de la energía calorífica del interior del horno que es cedida al exterior. Además, debido a la necesidad de alimentar la pila con fuel y aire y evacuar los productos generados en la reacción mediante conducciones, la pérdida calorífica será aún mayor, a causa de la formación de puentes térmicos entre ambos materiales (paredes del horno y tuberías).

El comportamiento no adiabático que presenta el horno puede definirse matemáticamente mediante el uso de un coeficiente de transferencia de calor, que multiplicado a la diferencia de temperaturas entre el interior y el exterior del horno y el área superficial del horno, proporcione el valor del calor cedido al ambiente.

$$\dot{Q}_{loss} = k_{loss} \cdot A_h \cdot (T_{in} - T_{out}) \quad (II-72)$$

Siendo:

- $\dot{Q}_{loss}$  las pérdidas térmicas por comportamiento no adiabático del horno, en  $kJ \cdot s^{-1}$ .
- $k_{loss}$  el coeficiente de transferencia de calor del horno, en  $kJ \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ .
- $A_h$ : área superficial de las paredes del horno en  $m^2$ .
- $T_{in}$  y  $T_{out}$  las temperaturas en el interior y el exterior del horno respectivamente, en  $K$ .

El coeficiente de transferencia de calor del horno deberá ser determinado mediante experimentación, calentando el horno (con la pila dentro) hasta que la pila alcance su temperatura de funcionamiento y apagándolo (sin hacer funcionar la pila), para poder medir la velocidad con la que el horno se va enfriando.

#### 4.1.5.- Balance térmico

Una vez calculados e implementados en *Simulink* todos los componentes del balance térmico, se procede al cálculo del mismo.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum \dot{Q}}{C_{th}} = \frac{\dot{Q}_{fc} + \dot{Q}_h - \dot{Q}_c - \dot{Q}_{loss}}{C_{th}} \quad (II-73)$$

$$\dot{Q}_c = \dot{Q}_c^{fuel} + \dot{Q}_c^{aire} = \dot{Q}_c^{H_2} + \dot{Q}_c^{H_2O} + \dot{Q}_c^{O_2} + \dot{Q}_c^{N_2} \quad (II-74)$$

Siendo:

- $\dot{Q}_{fc}$  el calor generado por la pila, en  $kJ \cdot s^{-1}$ .
- $\dot{Q}_h$  el calor aportado por el horno, en  $kJ \cdot s^{-1}$ .
- $\dot{Q}_c$  el calor perdido por la convección del hidrógeno ( $\dot{Q}_c^{H_2}$ ), el vapor de agua ( $\dot{Q}_c^{H_2O}$ ), el oxígeno ( $\dot{Q}_c^{O_2}$ ) y el nitrógeno ( $\dot{Q}_c^{N_2}$ ) al pasar a través de la pila, en  $kJ \cdot s^{-1}$ .
- $\dot{Q}_{loss}$  el calor perdido debido al comportamiento no adiabático del horno, en  $kJ \cdot s^{-1}$ .
- $C_{th}$  la masa térmica de la pila de combustible, en  $kJ \cdot K^{-1}$ .

La masa térmica o capacidad calorífica de la pila de combustible puede encontrarse teniendo en cuenta el material que lo compone y su masa.



$$C_{th} = m \cdot Cp \quad (II-75)$$

Siendo:

- $m$  la masa de la pila, en  $kg$ .
- $Cp$  el calor específico del material que compone la pila, en  $kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ .

Mediante la integración de la derivada respecto al tiempo de la temperatura, será posible determinar la temperatura del sistema en cada instante de tiempo.

#### 4.2.- Modelo térmico de la pila SOFC

Las ecuaciones del comportamiento térmico de la pila de combustible descritas en el apartado anterior se incorporan al entorno de programación visual *Simulink*, con el objetivo de simular su comportamiento.

Este sistema está formado por los siguientes inputs:

- *Fuel Cell Voltaje*: voltaje útil obtenido de la pila de combustible, en  $V$ .
- *Fuel Cell Temperature*: temperatura de operación de la pila de combustible, en  $K$ .
- *Gases Temperature In*: temperatura de entrada de los gases al sistema, en  $K$ . Esta temperatura se mantiene constante, a  $623K$ .
- *O2, H2, Vapor, N2 In*: caudales másicos de oxígeno, hidrógeno, vapor de agua y nitrógeno que entran al sistema, en  $kg/s$ .
- *O2, H2, Vapor, N2 Out*: caudales másicos de oxígeno, hidrógeno, vapor de agua y nitrógeno que salen del sistema, en  $kg/s$ .

Que permite obtener el siguiente output:

- *Fuel Cell Temperature*: temperatura de operación de la pila de combustible una vez realizado el balance térmico, en  $K$ .

Debe imaginarse como los tres primeros inputs de la Figura II-53 provienen del sistema presentado en la figura II-69, y que los outputs obtenidos del sistema *Thermal Management* son inputs para el sistema de la figura II-69, y para el propio sistema *Thermal Management*, en el caso de la temperatura. En cuanto a los caudales másicos, estos son obtenidos del subsistema *Stack*, mediante la herramienta *Signal Routing* que ofrece *Simulink*, que permite recoger (*Go to*) y transportar valores hasta el punto deseado (*From*).

En el interior del sistema *Thermal Management* (Figura II-54), se pueden encontrar los subsistemas que componen el balance térmico, comentados seguidamente.

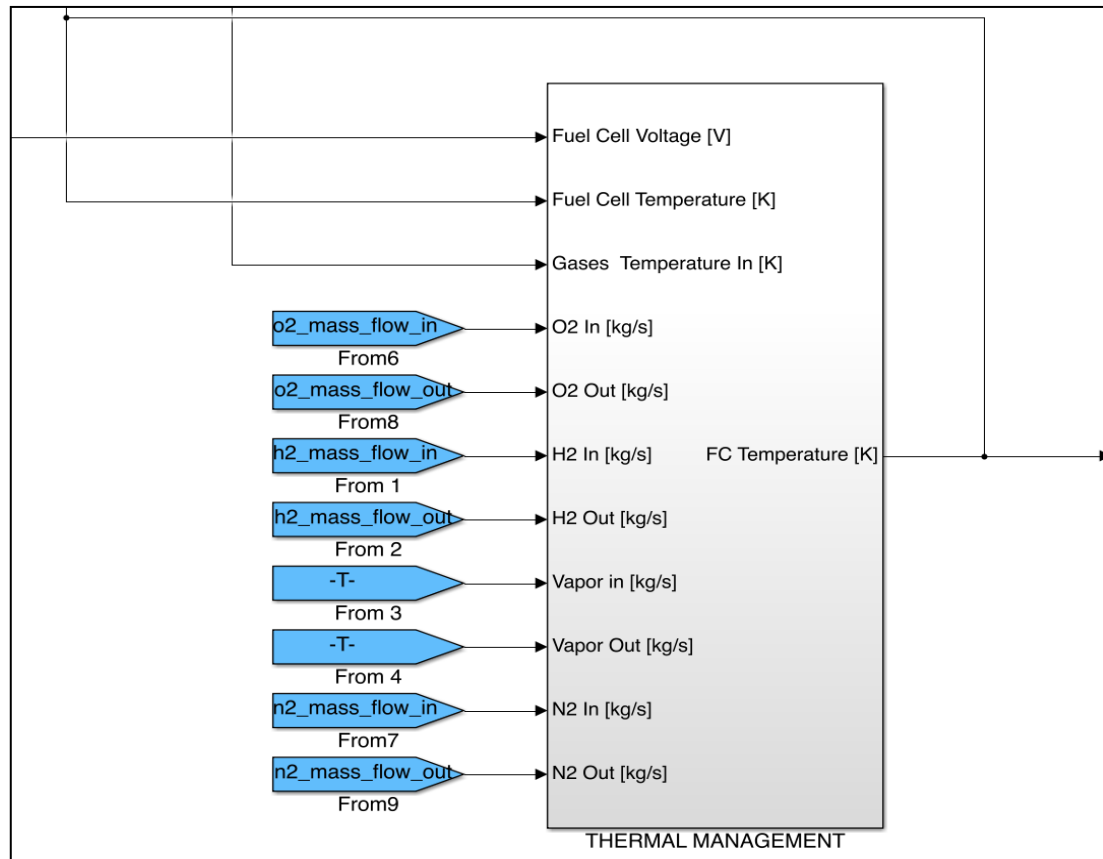


Fig. II - 53. Vista exterior del subsistema de gestión térmica Thermal Management.

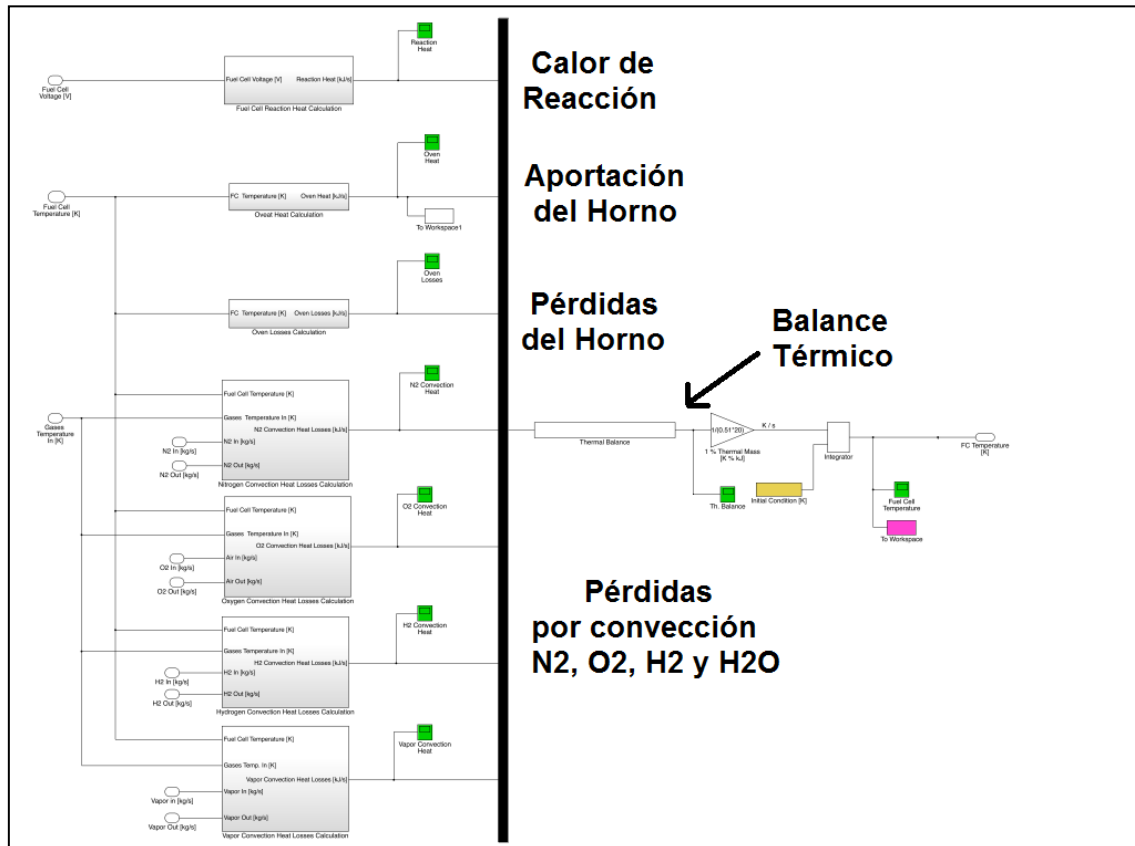


Fig. II - 54. Vista interior del subsistema de gestión térmica.

#### 4.2.1.- Calor generado por la pila

El calor generado por la pila será toda aquella energía que no es capaz de convertirse en electricidad. Como inputs procedente el sistema electroquímico de la pila SOFC se usa el voltaje útil obtenido de la pila, que se convierte en voltaje por celda al dividirlo entre el número de celdas ( $N$ ).

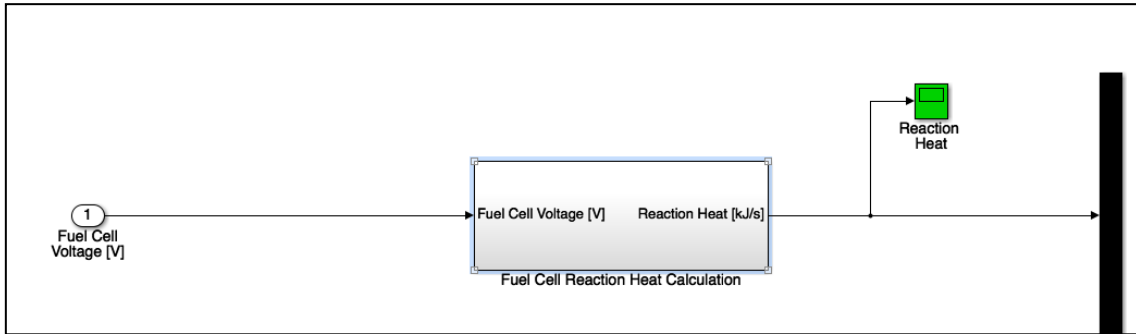


Fig. II - 55. Vista exterior del subsistema Fuel Cell Reaction Heat Calculation.

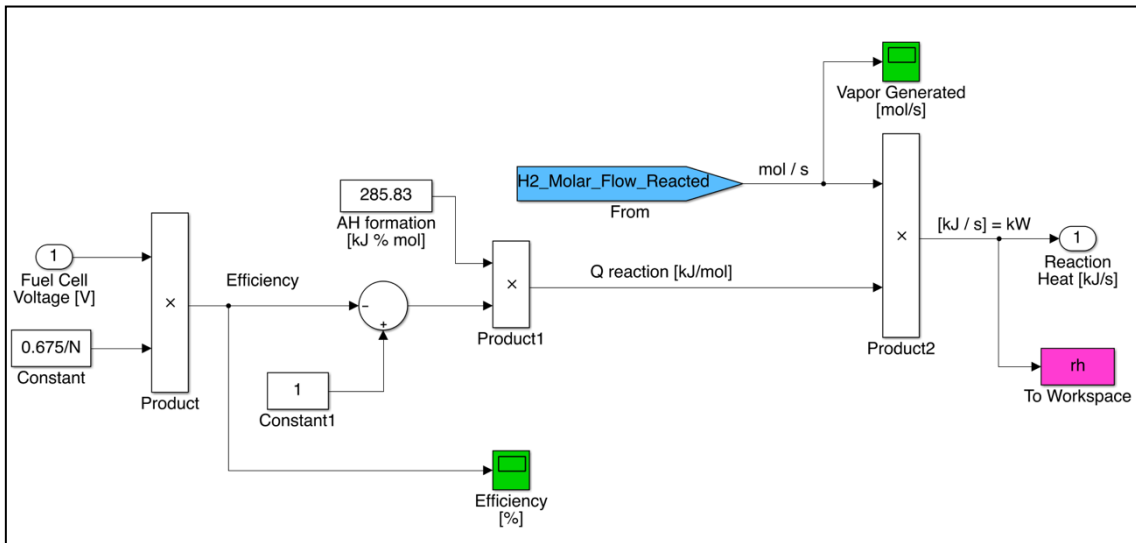


Fig. II - 56. Vista interior del subsistema Fuel Cell Reaction Heat Calculation.

Se toma un valor de entalpia de formación del agua de  $285,83 \text{ kJ/mol}$  [53], y se usa el flujo molar de hidrógeno que reacciona para convertir el calor obtenido en  $\text{kJ/mol}$  a  $\text{kW}$ . Si bien, también podría haberse usado el flujo molar de vapor de agua generado, que tiene el mismo valor que el hidrógeno reaccionado.

#### 4.2.2.- Calor aportado a la pila

El calor aportado a la pila para que alcance la temperatura óptima de operación se realiza mediante un horno, que se implementa en *Simulink* mediante un controlador proporcional.

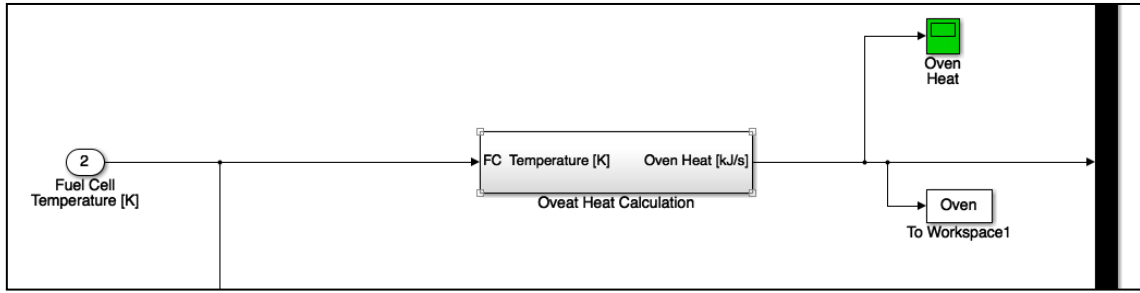


Fig. II - 57. Vista exterior del subsistema Oven heat calculation.

Los datos del horno (*Lenton AWF 12/12*) son proporcionados por el IREC, y puede consultarse su *datasheet* en los apéndices del trabajo.

Con el fin de simular el comportamiento del horno se incorpora un saturador al subsistema *Oven Heat Calculation* para que este no supere los 2,75 kW de potencia nominal.

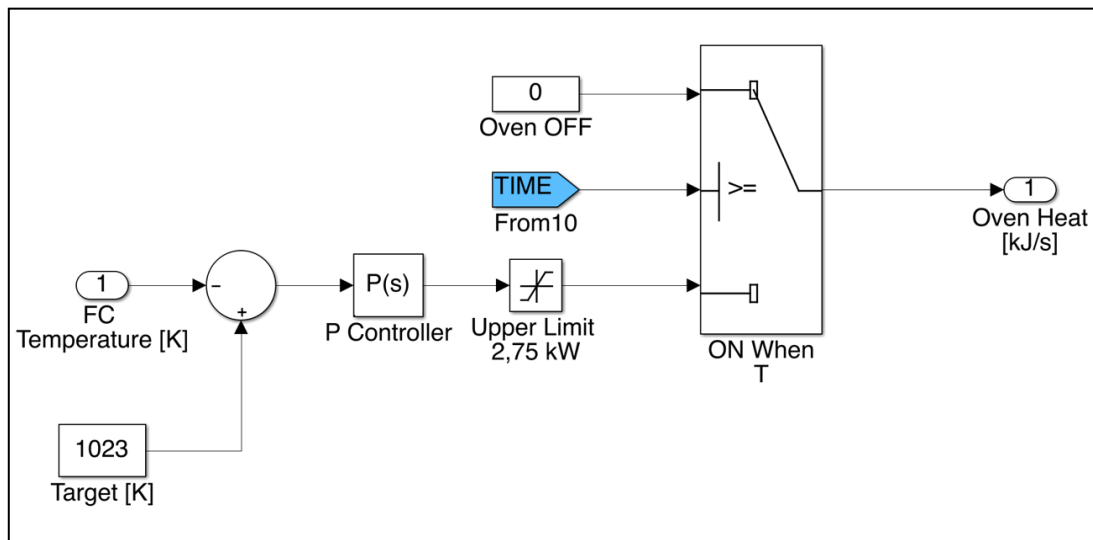
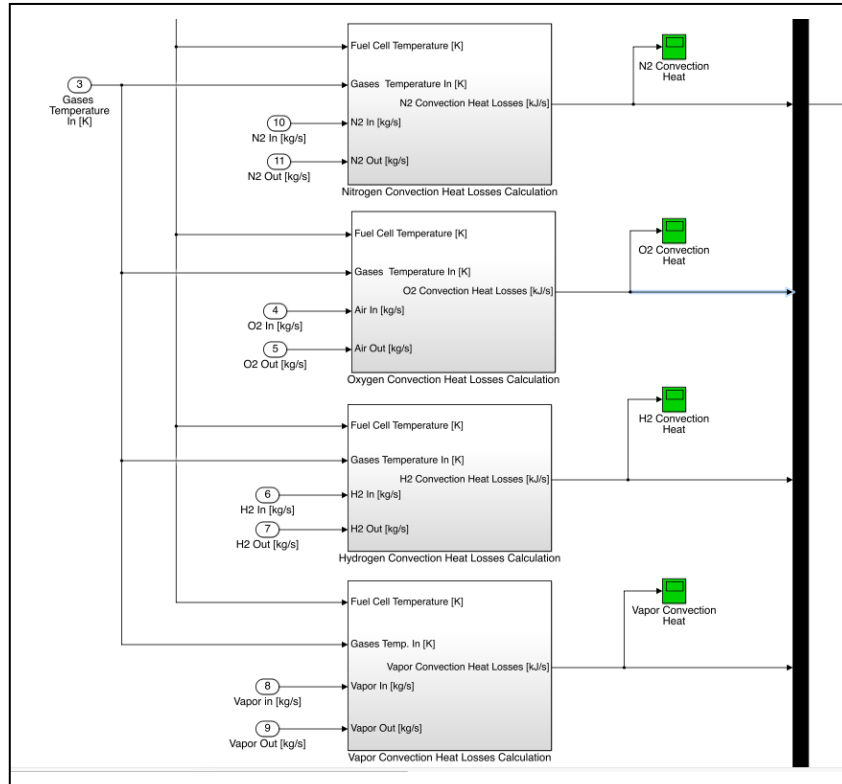


Fig. II - 58. Vista interior del subsistema Oven Heat calculation.

Se implementa un interruptor o *switch*, con el fin de apagar el horno cuando el funcionamiento de la pila sea capaz de compensar el resto de pérdidas derivadas del sistema.

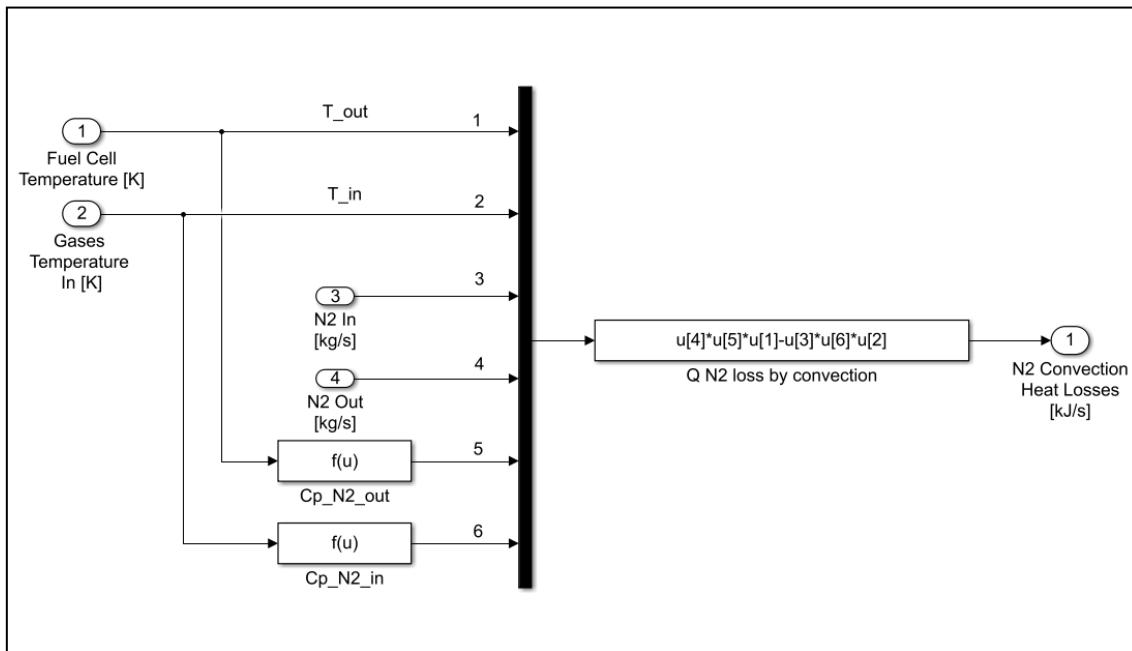
#### 4.2.3.- Pérdidas por convección de fluidos

Las pérdidas por el paso de los fluidos que intervienen en las reacciones de la pila sigue el mismo patrón independientemente del fluido a tratar. Para el cálculo de esta pérdida son necesarios los valores de temperatura de los fluidos a la entrada y salida de la pila de combustible y sus caudales y calores específicos de entrada y salida. Obviamente, estos últimos cuatro valores ( $\dot{m}_{in}$ ,  $\dot{m}_{out}$ ,  $C_{p_{in}}$  y  $C_{p_{out}}$ ) serán únicos para cada especie.



**Fig. II - 59.** Vista exterior de los subsistemas de cálculo de las pérdidas por convección de los fluidos.

Dado que el cálculo del calor de convección de las cuatro especies se realiza de la misma manera, se toma el subsistema del nitrógeno como ejemplo.



**Fig. II - 60.** Vista interior del subsistema Nitrogen Convection Heat Losses Calculation.

Dentro de los bloques  $f(u)$  se encuentra la ecuación que relaciona el calor específico del fluido en cuestión con la temperatura a la que se encuentre, necesario para determinar el calor aportado desde el sistema de la pila al nitrógeno.

$$\dot{Q}_c^{N_2} = \dot{m}_{out}^{N_2} \cdot Cp_{out}^{N_2} \cdot T_{out} - \dot{m}_{in}^{N_2} \cdot Cp_{in}^{N_2} \cdot T_{in} \quad (II-76)$$

#### 4.2.4.- Pérdidas por comportamiento no adiabático

El comportamiento no adiabático de las paredes del horno se representa en *Simulink* como una constante de pérdidas caloríficas.

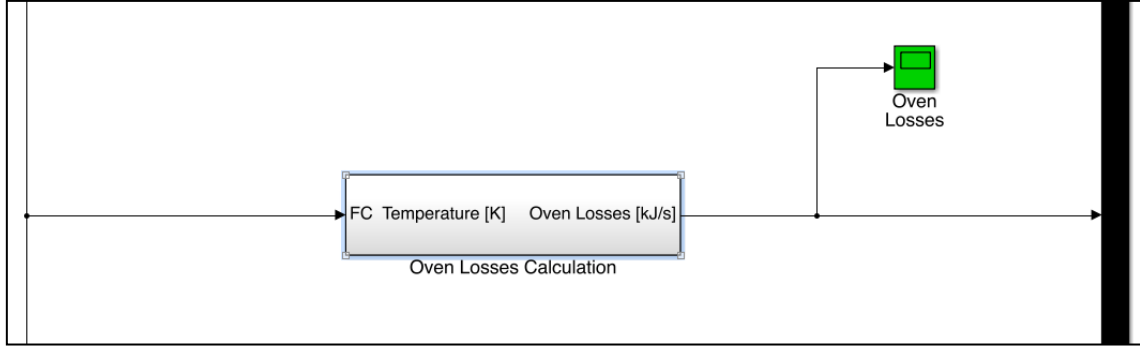


Fig. II - 61. Vista exterior del subsistema Oven Losses Calculation.

Debido a la falta de información en este campo por parte del IREC, se opta por simular diferentes valores de  $k_{loss}$ , con el fin de observar el comportamiento del sistema.

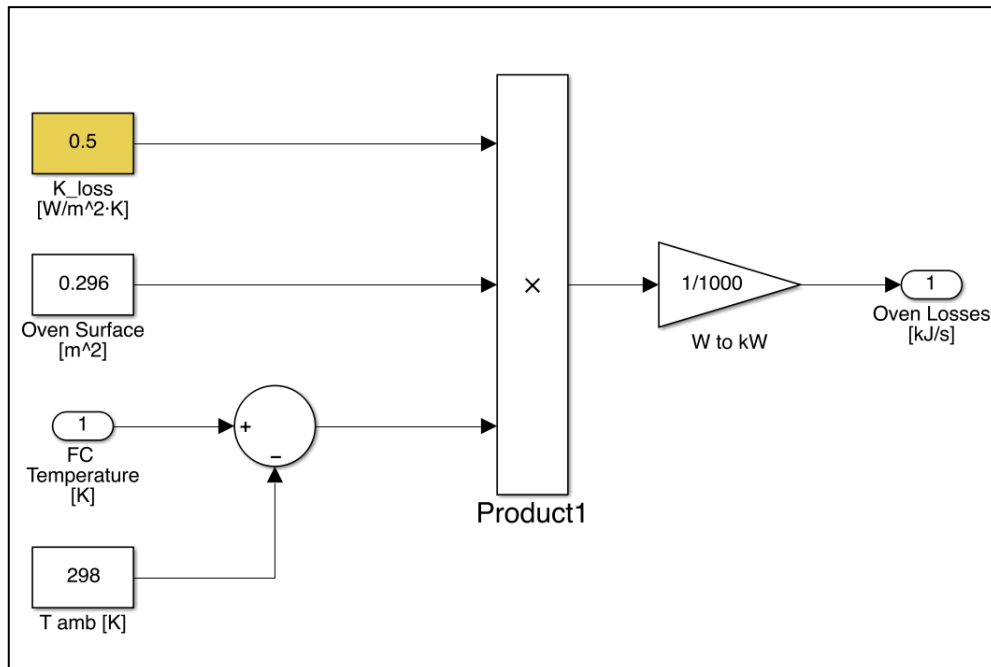


Fig. II - 62. Vista interior del subsistema Oven Losses Calculation.

Se escoge un  $k_{loss}$  de  $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ , que permite operar al sistema en un rango de intensidades considerado adecuado, tal y como se comenta más adelante.

#### 4.2.5.- Balance térmico

Una vez calculados todos los flujos de energía calorífica que conforman el sistema de la pila de combustible, se procede a su balance y posterior conversión a temperatura, mediante las ecuaciones mostradas en el apartado 4.1.5.

Según los datos proporcionados por el IREC (que pueden ser consultados en los apéndices del trabajo), la masa de la pila de combustible es de  $5,5\text{kg}$ , incluyendo los canales por donde circulan los reactivos. Y según [58], se puede tomar el valor del calor específico de la pila como  $500\text{ J/kg} \cdot \text{K}$ .

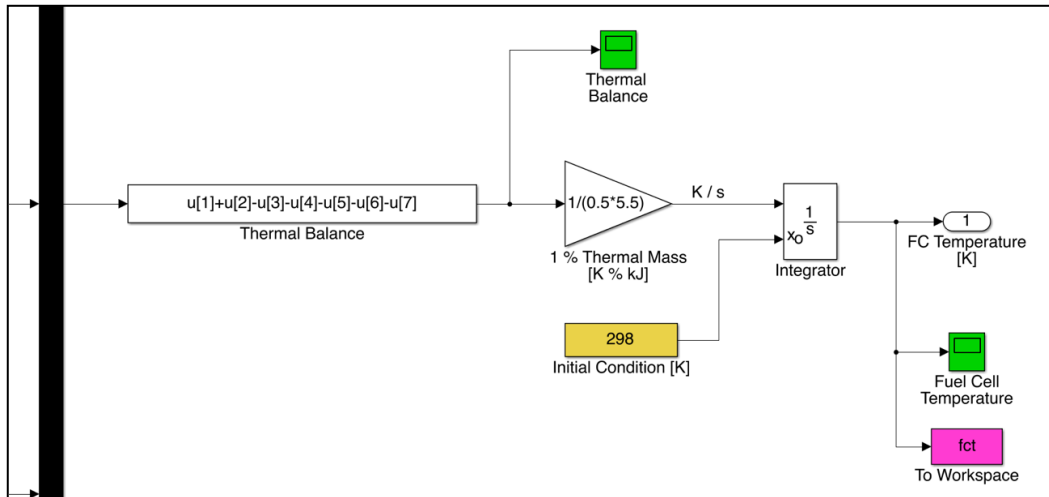


Fig. II - 63. Detalle del balance térmico del susbsistema de gestión térmica.

Mediante la integración del balance térmico dividido por la masa térmica de la pila, es posible obtener la temperatura de operación de ésta.

#### 4.3.- Determinación y ajuste de los controladores

Más allá del cálculo del balance térmico de la pila SOFC, el modelo térmico de la pila permite controlar su temperatura de operación. Para ello, dispone de dos controladores, que regulan este balance en dos modos de funcionamiento distintos.

##### 4.3.1.- Control del horno

El primer modo de funcionamiento de la pila consiste en un calentamiento hasta la temperatura de operación. Tal y como se ha comentado anteriormente, este calentamiento inicial se realiza gracias a la acción de un horno, que puede ser controlado mediante un controlador proporcional, para que se apague al llegar a la temperatura deseada.

El valor la constante proporcional del controlador es:

- $k_p: 0,2$

##### 4.3.2.- Control del caudal de aire

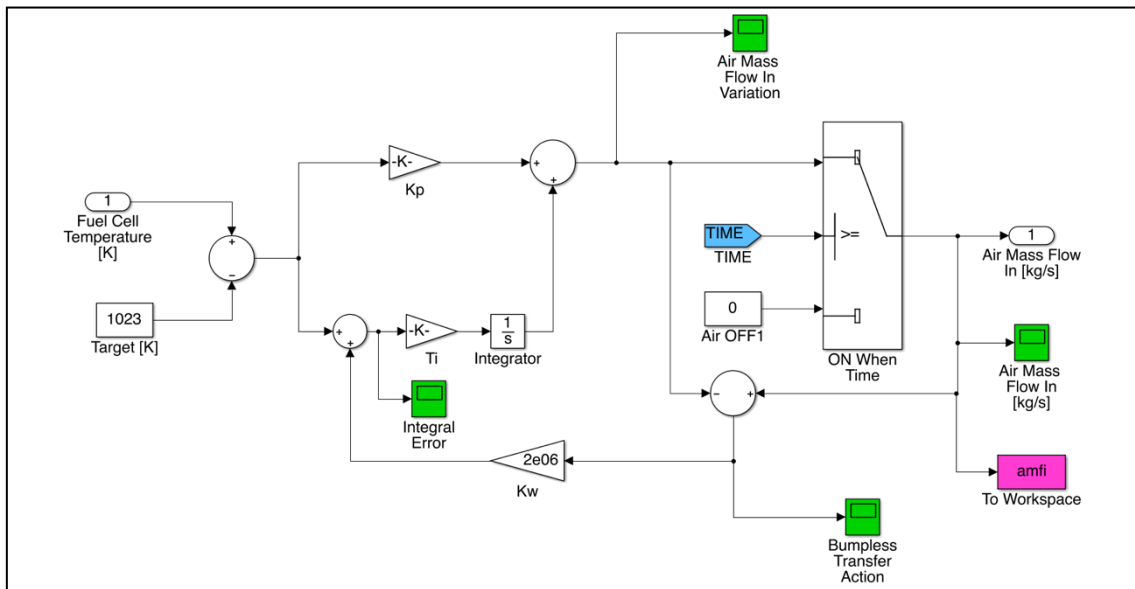
Una vez la pila ha alcanzado la temperatura de operación estipulada, se desea mantenerla constante, por lo que el balance térmico de la pila debe ser cero. En otras

palabras, el calor generado por la reacción redox que ocurre en el interior de la pila debe ser capaz de compensar las pérdidas caloríficas del sistema, causadas por la convección de los fluidos que atraviesan la pila y las pérdidas por el comportamiento no adiabático que presenta el horno.

Sabido mediante simulación que una de las componentes de pérdidas que más energía calorífica se lleva del sistema es la convección del aire (formado por oxígeno y nitrógeno), se decide regular su caudal de entrada al sistema de modo que sus pérdidas disminuyan, hasta el punto en el que el balance térmico quede compensado, pero nunca bajando de una estequiometria de 2 para el oxígeno, aspecto que significaría estar introduciendo menos oxígeno al sistema del que es necesario para llevar a cabo la reacción redox al completo.

La solución empleada en *Simulink* (Figura II-64) consiste en el uso de un controlador proporcional-integral que mantenga la temperatura a 1023K, y que su salida sea el caudal de aire que entra al sistema que hace que el balance térmico sea cero.

Se implementa un *Switch* en el sistema con el fin de que no exista circulación de caudal durante el calentamiento de la pila, siguiendo las indicaciones del IREC. Para evitar la acumulación del error integral del controlador, se emplea la técnica del *Bumpless Transfer*.



**Fig. II - 64.** Subsistema de control de caudal de aire. Subsistema localizado a continuación del subsistema de gestión térmica.

Los valores de las constantes empleadas en el controlador PI y en el *Bumpless* son:

- $k_p = 2,824 \cdot 10^{-4}$
- $T_i = 0,134 \cdot 10^{-5}$
- $k_w = 2 \cdot 10^6$



## 5.- Simulación del modelo conjunto

Una vez desarrollado el modelo térmico para la pila de combustible de alta temperatura, se puede volver a simular el modelo, con el fin de comparar los resultados obtenidos con los datos experimentales proporcionados por el IREC.

Este segundo modelo presenta más cambios respecto al primero además de la implementación de la gestión térmica, como son la variación del tanto por ciento de agua que entra con el hidrógeno, que pasa del 5% al 3% por indicaciones del IREC, y la modificación de las estequiometrias, que pasan a ser constantes para el hidrógeno y variable para el oxígeno. La razón por la cual decide pasarse de un modelo con caudales constantes a un modelo con estequiometrias controladas no es únicamente la de reducir el malbaratamiento de recursos, sino que con este cambio también se pretende reducir la cantidad de calor perdida por convección, al disminuirse los caudales de gases que circulan por la pila.

### 5.1.- Variaciones respecto al modelo inicial

#### 5.1.1.- Cantidad de vapor de agua en el fuel

En la tercera reunión entre el IRI y el IREC se detalla que la cantidad de vapor de agua que contiene el fuel usado en los experimentos es del 3% molar, por lo que se cambia el input del subsistema *Stack*.

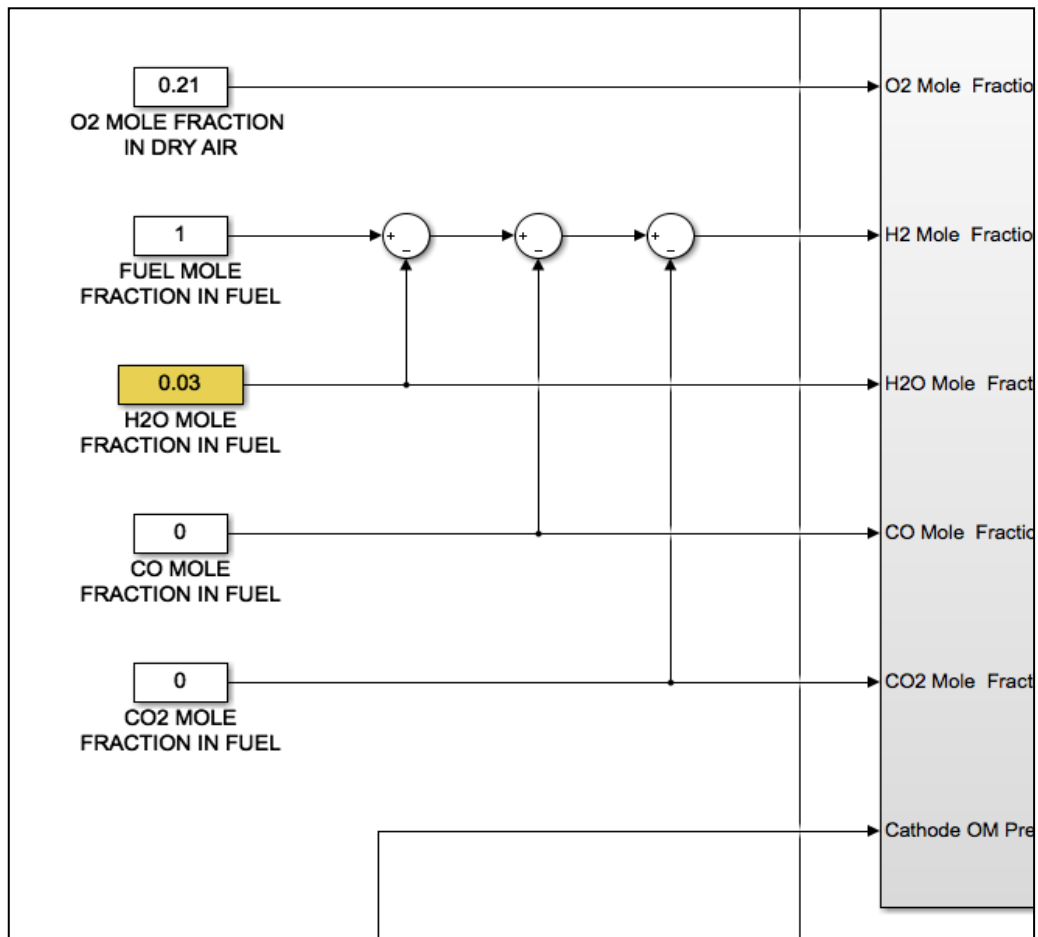
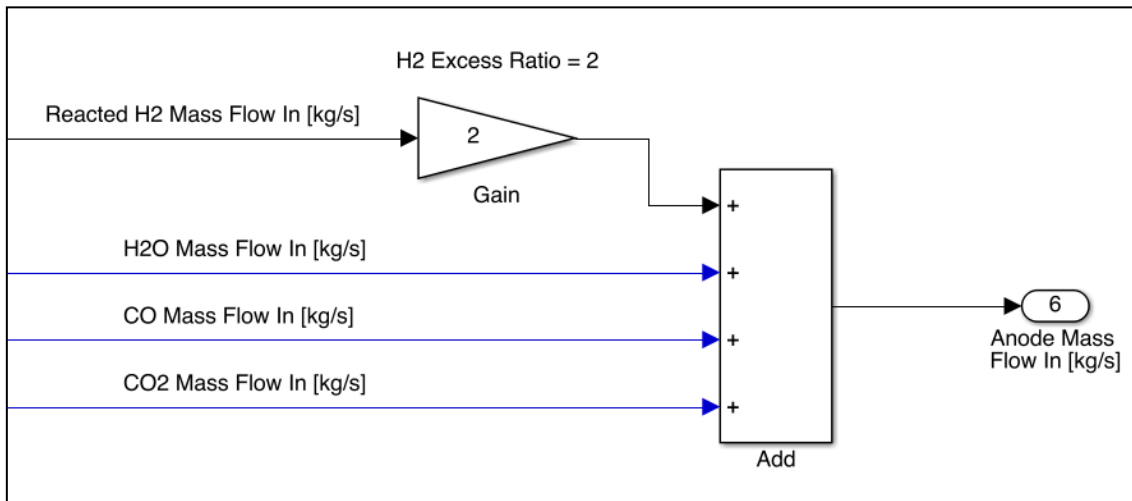


Fig. II - 65. Detalle de los inputs de fracciones molares de las especies que entran al sistema.

Esta modificación repercute directamente en las presiones parciales de las especies del ánodo, por lo que el voltaje de Nernst se ve modificado. Al disminuir la cantidad de agua en el fuel (del 5% al 3%), la presión parcial del hidrógeno será mayor, por lo que el voltaje de Nernst obtenido en cada punto de la curva de polarización será mayor que en las simulaciones realizadas con un 5% de concentración molar.

### 5.1.2.- Estequiometría del hidrógeno constante

Con el fin de lograr un uso eficiente del hidrógeno, se limita su estequiometría a 2. Es decir, el caudal de hidrógeno proporcionado en el ánodo de la pila será el doble del que acabará reaccionando. Para ello, se realiza una pequeña modificación en el sistema, que consiste en encontrar el caudal del ánodo a partir de la suma del caudal de las especies diferentes al hidrógeno (vapor de agua, monóxido de carbono...) más el doble (estequiometría 2) del caudal de hidrógeno. De esta manera, al conectar la salida de la modificación a la entrada del subsistema *Stack*, cerrando el lazo, el sistema es capaz de encontrar el caudal que satisface la consigna (estequiometría de 2).



**Fig. II - 66.** Detalle del control del caudal del ánodo. situado en el interior de subsistema del ánodo.

Los caudales que se indican en la figura son los procedentes del subsistema *Inlet H2, Vapor, CO and CO2 Mass Flow Calculation*, excepto del de hidrógeno, que proviene del subsistema *Reacted H2 Calculation*.

Más adelante, en posteriores modificaciones del sistema, la estequiometría del hidrógeno pasa a ser un input del sistema, que aunque se recomienda dejarla en dos, puede ser manipulada fácilmente.

### 5.1.3.- Cálculo del voltaje útil de la pila

Se añade a continuación del voltaje ofrecido por una celda de la pila, obtenido mediante la ecuación de Nernst y las irreversibilidades del sistema, un bloque de ganancia N, correspondiente al número de celdas en serie que conforman la pila.

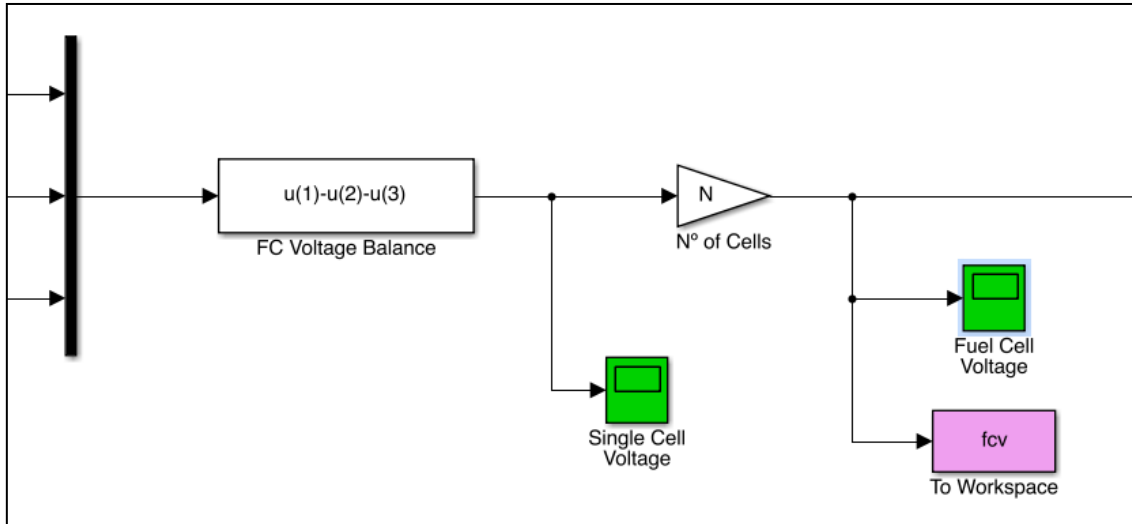


Fig. II - 67. Detalle del cálculo del voltaje útil de celda y voltaje útil de pila.

#### 5.1.4.- Controladores

Tal y como se ha comentado en el apartado 4.3 del presente bloque, se añaden al sistema dos controladores: uno para el control de la potencia del horno (en el modo de calentamiento de la pila) y otro para el control del caudal de aire que entra por el cátodo (en el modo de operación estacionaria).

Para diferenciar los dos modos de funcionamiento comentados, se implementa en Simulink la herramienta *Switch* (interruptor), que controlará el valor de la intensidad demandada a la pila. En el modo de calentamiento de la pila, dicha intensidad tendrá un valor de cero, evitando la circulación de fluidos a través de la pila (caudales a cero) y por lo tanto la acción de las pérdidas por convección y del calor proporcionado por la propia pila, ya que está directamente relacionado con el caudal molar de hidrógeno reaccionado. Una vez alcanzada la temperatura de operación, el valor de la corriente demandada a la pila pasa a ser el indicado por el usuario, dando lugar al modo de operación estacionaria. En este modo, el horno debe permanecer apagado, ya que el balance térmico tiene que ser capaz de compensarse gracias al calor proporcionado por la reacción exotérmica de la pila.

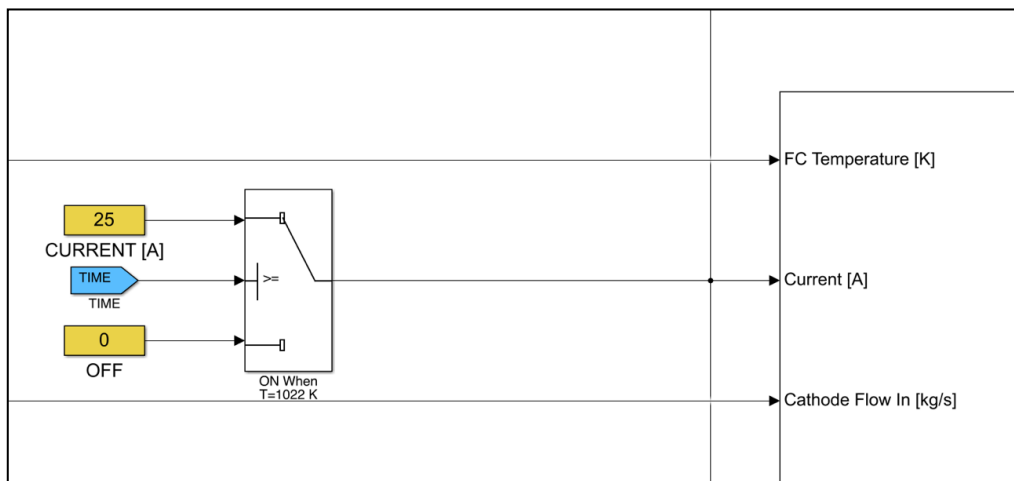


Fig. II - 68. Detalle del interruptor que diferencia los dos modos de funcionamiento de la pila.

#### 5.1.5.- Modelo conjunto

A continuación se presenta la imagen del modelo conjunto de la pila SOFC, formado por la parte electroquímica comentada en el apartado 3 y por el bloque de gestión térmica, comentado en el apartado 4. A continuación del bloque de gestión térmica se encuentra el bloque con el control del caudal del aire.

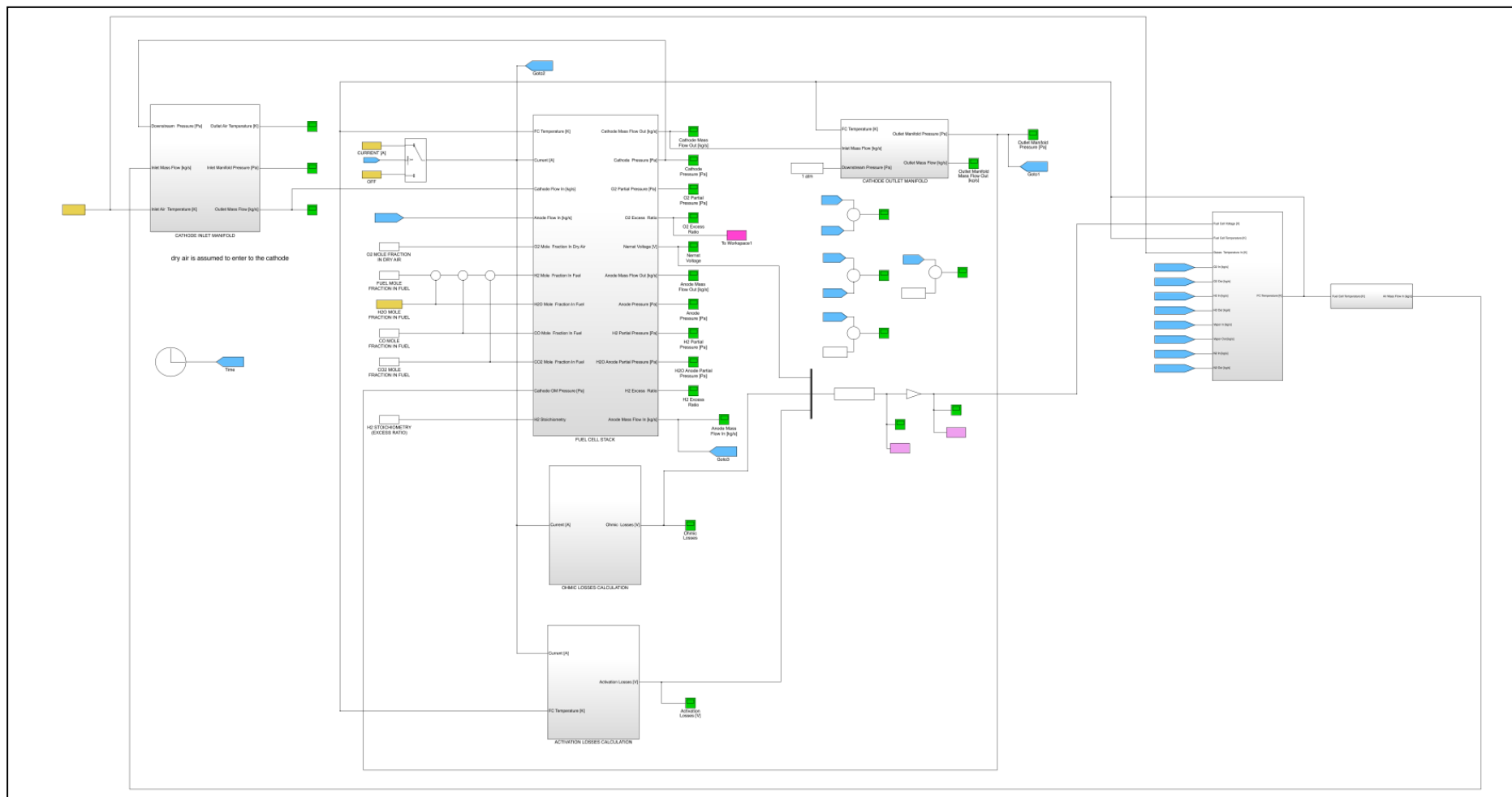


Fig. II - 69. Modelo térmico-electroquímico de la pila SOFC.

## 5.2.- Determinación y ajuste de parámetros

Después de la cuarta y última reunión con el IREC, el 18 de mayo de 2017, se obtienen los datos del horno utilizado, y a falta de datos experimentales, se obtienen también artículos académicos que emplean el mismo tipo de pila de combustible, donde se da respuesta a algunas de las preguntas formuladas en reuniones anteriores. Las especificaciones técnicas del horno y de la pila empleada para los ensayos experimentales pueden encontrarse en los apéndices de este trabajo.

Se simula una pila formada por 30 celdas en serie, que son las que componen el stack de SOFCMAN Energy Technology.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
<b>Area</b>	50	$cm^2$
<b>Temp. Operación</b>	$1023 \pm 2$	$K$
<b>T. entrada Aire</b>	623	$K$
<b>Nº Celdas en serie</b>	30	<i>celdas</i>
<b><math>E^0</math></b>	0,9977	$V$
<b>Flujo fuel</b>	$Esteq. H_2 = 2$	$kg/s$
<b>Flujo aire seco</b>	<i>Variable</i>	$kg/s$
<b><math>\chi_{O_2}</math> en aire seco</b>	21	%
<b><math>\chi_{H_2O}</math> en fuel</b>	3	%
<b><math>\chi_{CO}</math> en fuel</b>	0	%
<b><math>\chi_{CO_2}</math> en fuel</b>	0	%
<b><math>E_{act_c}</math></b>	120000	$J/mol$
<b><math>\gamma_c</math></b>	415,5	$kA/cm^2$
<b><math>\alpha_c</math></b>	0,3	-
<b>ASR</b>	0,165	$\Omega \cdot cm^2$
<b><math>K_{IM}</math></b>	$5 \cdot 10^{-8}$	$kg/(Pa \cdot s)$
<b><math>K_{CA}</math></b>	$9,385 \cdot 10^{-9}$	$kg/(Pa \cdot s)$
<b><math>K_{AN}</math></b>	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$kg/(Pa \cdot s)$
<b><math>K_{OM}</math></b>	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$kg/(Pa \cdot s)$
<b><math>V_{IM}</math></b>	0,02	$m^3$
<b><math>V_{CA}</math></b>	0,01	$m^3$
<b><math>V_{AN}</math></b>	0,005	$m^3$
<b><math>V_{OM}</math></b>	0,005	$m^3$
<b><math>P_{Horno}</math></b>	2,75	$kW$
<b>Area Horno</b>	0,296	$m^2$
<b><math>k_{loss}</math></b>	0,5	$W \cdot m^{-2} \cdot K$
<b>Masa pila</b>	5,5	$kg$
<b><math>Cp_{pila}</math></b>	0,5	$kJ/(kg \cdot K)$

Tabla II - 5. Parámetros empleados en la simulación del modelo S12.

### 5.3.- Resultados obtenidos

Una vez ajustados los parámetros del sistema denominado S12, se procede a su simulación. Los resultados mostrados a continuación se corresponden con el control de temperatura de la pila y su curva de polarización, que se obtiene a partir de los puntos de funcionamiento estacionario para cada una de las diferentes densidades de corriente a las que se expone a la pila.

#### 5.3.1.- Resultados del control de temperatura

Seguidamente se muestran los gráficos elaborados mediante *Matlab* con los datos proporcionados por *Simulink* al simular el sistema S12.

Es posible observar en estos resultados como el horno (Figura II-70) permanece encendido a máxima potencia durante 750 segundos, punto en el cual empieza a disminuir su potencia, ya que la temperatura de la pila ha llegado al valor deseado. Con el fin de garantizar que todo el sistema se encuentre a la misma temperatura, se deja encendido el horno durante 750 segundos más, por lo que en este segundo periodo el horno debe ser capaz de compensar las pérdidas por la no adiabaticidad de sus paredes, que son las únicas pérdidas que actúan en ese instante. En el instante  $t = 1500s$  se enciende la pila y el horno se apaga, ya que la primera es capaz de compensar las pérdidas caloríficas con el calor generado por su propia actividad.

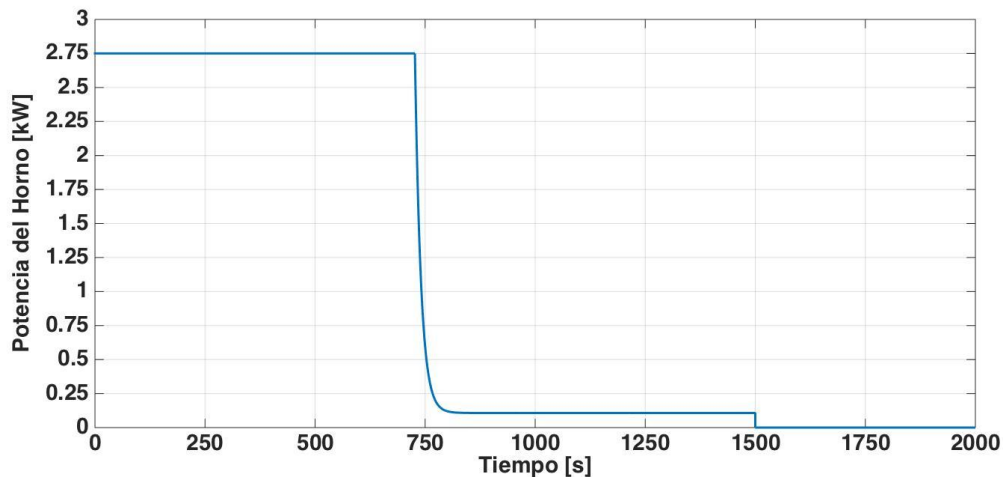


Fig. II - 70. Potencia del horno en función del tiempo. Elaborado mediante Matlab.

Las pérdidas caloríficas del horno a través de sus paredes no adiabáticas (Figura II-71) son proporcionales a la temperatura del sistema, ya que el gradiente térmico entre el interior y el exterior del horno se hace mayor a medida que aumenta la temperatura.

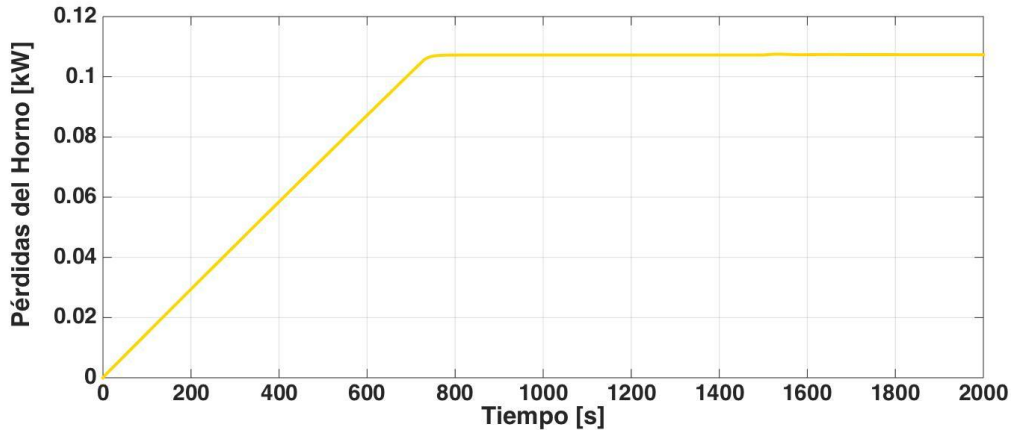


Fig. II - 71. Pérdidas del horno en función del tiempo. Elaborado mediante Matlab.

Por su parte, la temperatura de la pila (Figura II-72) asciende hasta el valor deseado, cercano a los 1023 K, ya que el controlador del horno no es capaz de eliminar el 100% del error. A partir del instante  $t = 750s$  la temperatura del sistema se mantiene constante, hasta la encendida de la pila en  $t = 1500s$ , donde se produce una pequeña perturbación debido a la acción del controlador del caudal de aire.

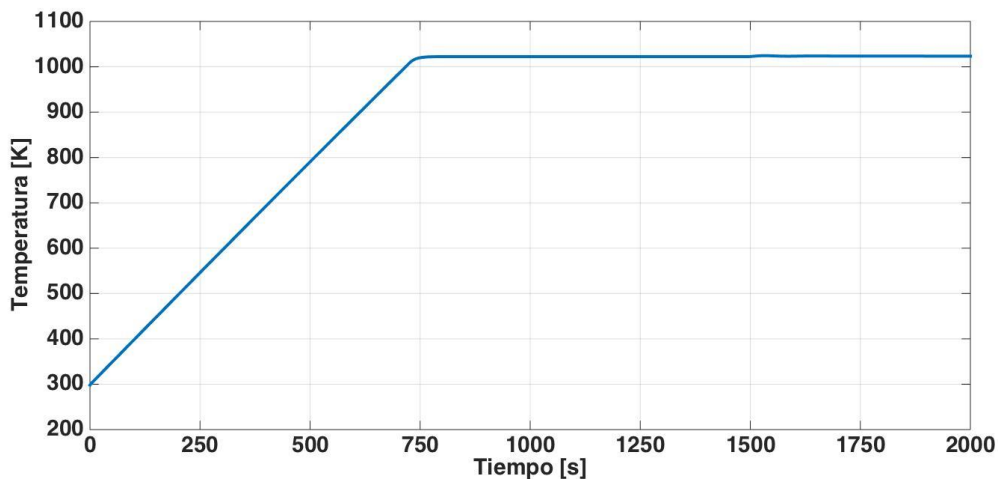


Fig. II - 72. Temperatura del sistema en función del tiempo. Elaborado mediante Matlab.

Dependiendo del valor de corriente al que se desee que trabaje la pila, el sistema experimentará diferentes respuestas para tratar de llegar a un modo estacionario, que en este caso se corresponde al punto donde el balance térmico se anula, permitiendo a la temperatura mantenerse constante.

Para observar las respuestas del sistema ante diferentes demandas, se le aplican escalones de intensidad (Figura II-73), que van de 10 en 10 amperios dentro de un rango de 20 a 60 amperios.



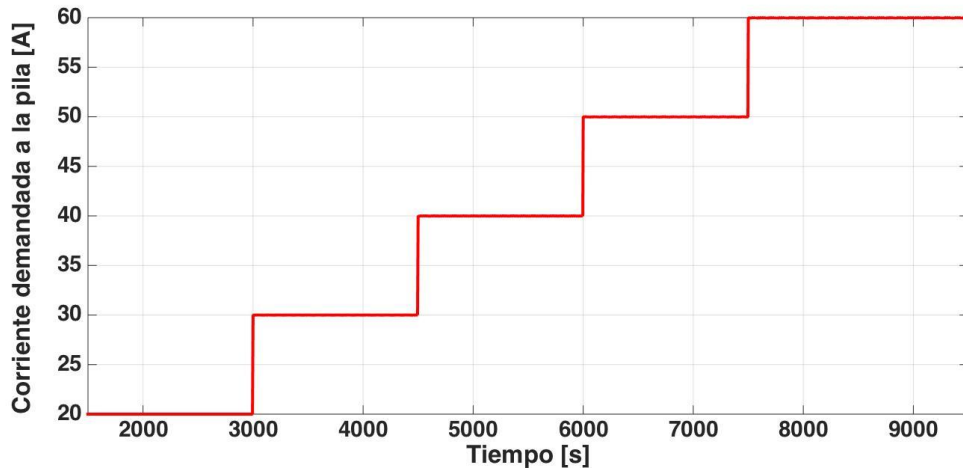


Fig. II - 73. Escalones de corriente aplicados al sistema. Elaborado mediante Matlab.

Se dejan 1500 segundos entre escalón y escalón, con el fin de que el sistema se estabilice.

Resulta fácil observar como a medida que se exige más corriente a la pila el voltaje útil que es capaz de ofrecer (Figura II-74) disminuye, principalmente por la agudización de las pérdidas (activación y óhmica). Al tener un menor rendimiento, el sistema emite más calor (Figura II-75), por lo que el caudal de aire (Figura II-76) debe aumentar, con el fin de aumentar la refrigeración del sistema.

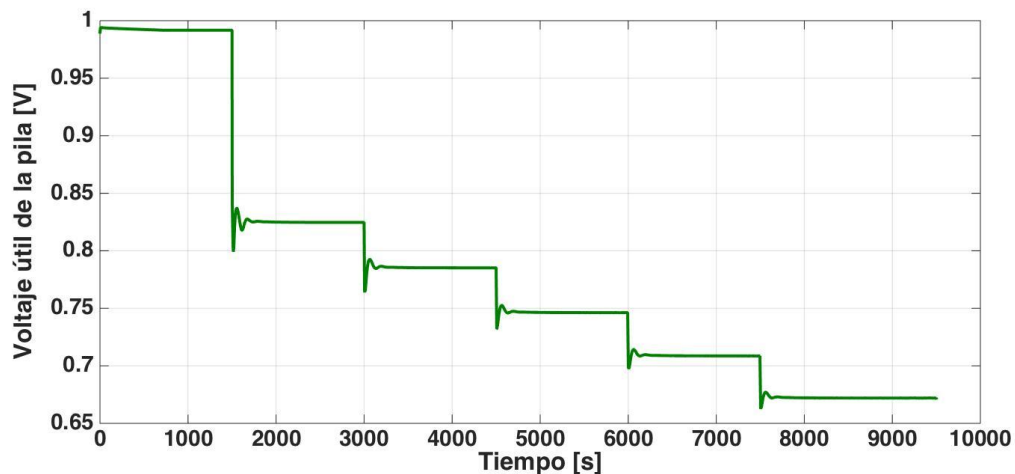
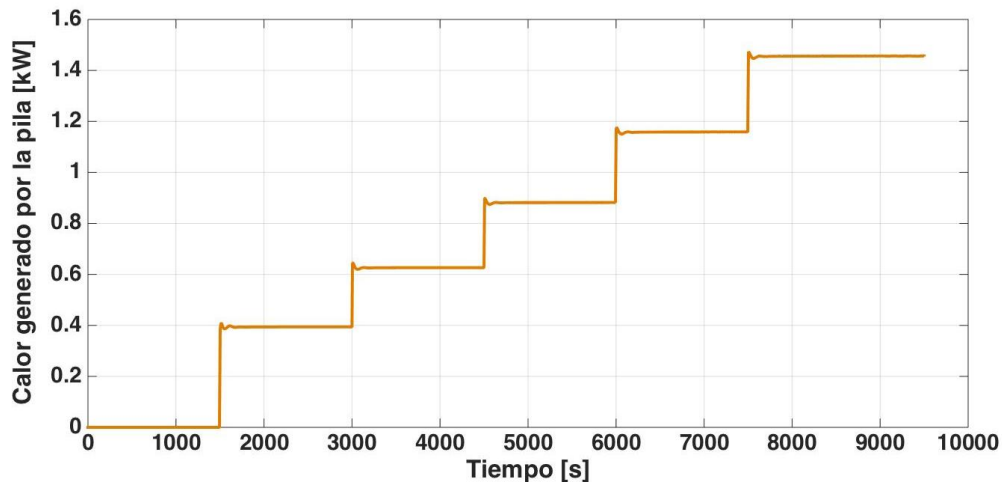
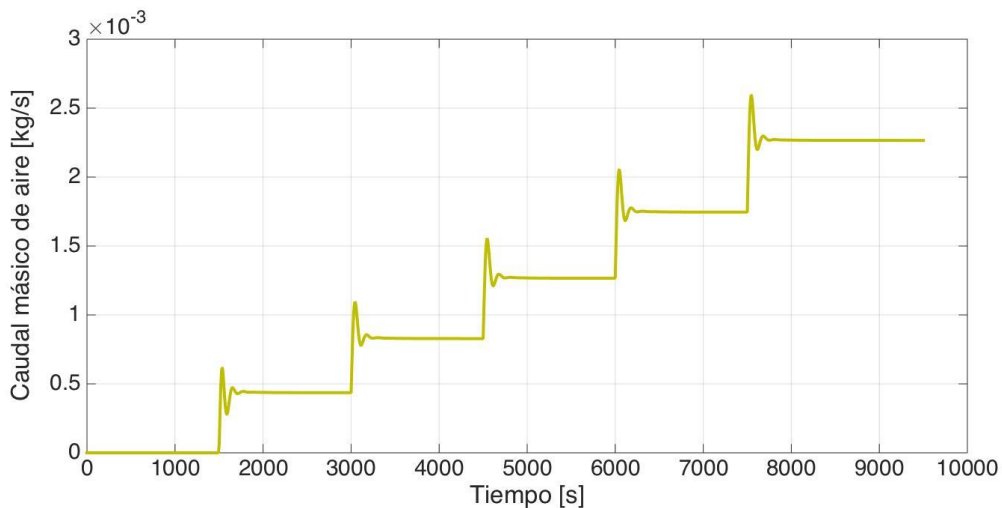


Fig. II - 74. . Variación del voltaje útil de la pila al someter el sistema a múltiples escalones de corriente. Elaborado mediante Matlab.

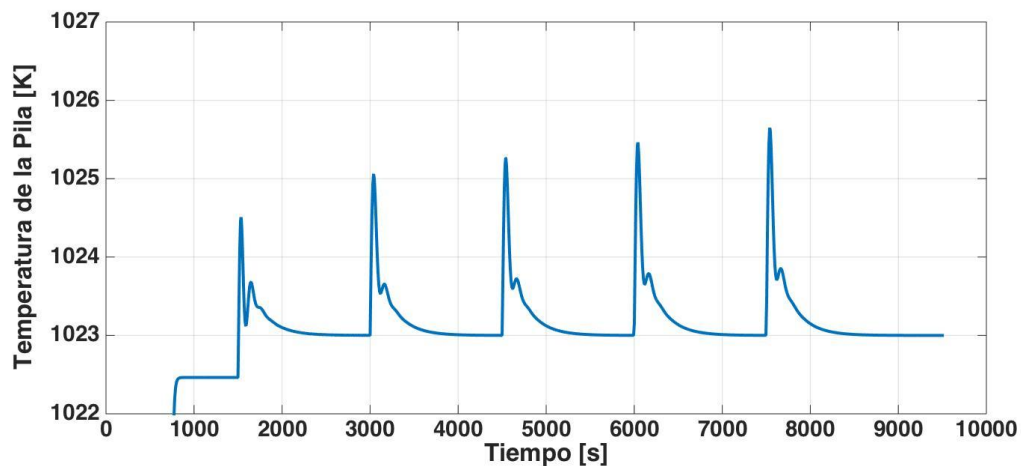


**Fig. II - 75.** Variación de la calor de reacción de la pila al someter el sistema a múltiples escalones de corriente. Elaborado mediante Matlab.



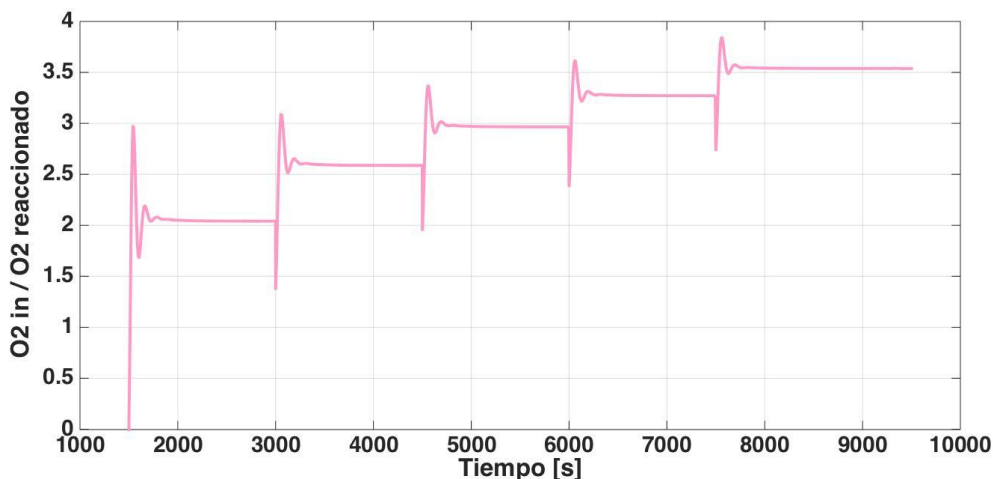
**Fig. II - 76.** Variación del caudal másico de aire del sistema al someterlo a múltiples escalones de corriente. Elaborado mediante Matlab.

La perturbación causada por el controlador proporcional-integral del caudal de aire tiene efectos directos en la la temperatura del sistema (Figura II-77), que presenta variaciones de hasta 2,5 grados antes de estabilizarse al valor deseado de 1023K.



**Fig. II - 77.** Variación de la temperatura del sistema al someterlo a múltiples escalones de corriente. Elaborado mediante Matlab.

Finalmente, se grafica la estequiometria del oxígeno (Figura II-78) entrante en el cátodo, que muestra como para el primer valor de corriente demandado (20 amperios), esta estequiometria es de 2. El valor de 20 amperios marca el límite inferior al cual la pila trabaja en condiciones óptimas de cantidad de oxígeno suministrado (recuerdese que la estequiometria del hidrógeno se ha mantenido fija a 2 para cualquier valor de corriente).



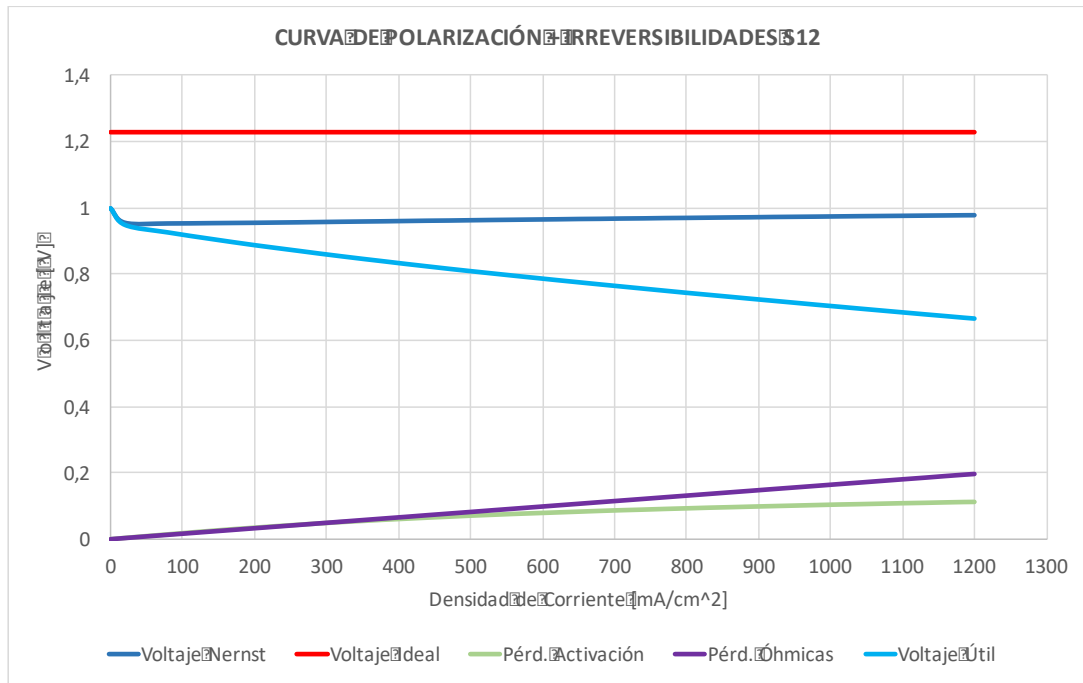
**Fig. II - 78.** Variación de la estequiometria del oxígeno al someterlo a múltiples escalones de corriente. Elaborado mediante Matlab.

Lógicamente, este límite inferior viene determinado por las características del sistema simulado. Un sistema contenido dentro de un recipiente adiabático contendría un factor menos de pérdidas, por lo que el caudal de aire entrante en el cátodo no tendría por qué bajar a valores tan bajos, pudiendo operar la pila con demandas de corrientes inferiores a los 20 amperios. Por el contrario, en un sistema con mayores pérdidas a través de las paredes del horno o recipiente que contenga la pila, se deberá hacer trabajar la pila a valores de corriente superiores para poder compensar, con el calor generado por la propia pila, las pérdidas del sistema.

### 5.3.2.- Curva de polarización

Con el modelo simulado anteriormente, donde las pérdidas a través de las paredes del horno superan los 100W, el rango de operación de la pila queda limitado, por lo que no es posible mostrar una curva de polarización completa. Con el fin de obtener dicho objetivo, se desprecian tales pérdidas, asumiendo que la pila está contenida en un recipiente adiabático.

A continuación se ofrece la curva de polarización obtenida de la simulación del modelo S12, asumiendo recipiente adiabático y dejando estacionar el sistema para cada valor de corriente demandado.



**Fig. II - 79.** Curva de polarización del modelo S12, despreciando las pérdidas del horno.  
Elaborado mediante Excel

Resulta destacable observar como el voltaje de Nernst aumenta en vez de disminuir, como pasaba en las simulaciones de los modelos anteriores. Esta característica es debida a que a medida que aumenta la demanda de corriente también aumenta el caudal de aire en el cátodo, ya que las necesidades de refrigeración también aumentan. Como se puede comprobar en la Figura II-78, la estequiometría del oxígeno es mayor a medida que se incrementa la demanda de corriente.

Los datos empleados para la realización de la curva de polarización pueden consultarse en el APÉNDICE VI del trabajo.

### 5.3.3.- Validación del modelo

No es posible comparar, a día de hoy (Junio de 2017), el comportamiento del modelo S12 con ningún dato experimental ofrecido por el IREC, ya que la curva de polarización mostrada en la Figura II-79 no está realizada bajo las condiciones de operación del modelo S12 (estequiometría constante de hidrógeno, caudal de aire regulable en función de las necesidades de refrigeración...).

Al no disponer tampoco del valor de densidad de corriente límite, la curva de polarización obtenida no presenta la forma característica que puede apreciarse en la Figura I-21 del Bloque I, con una caída brusca del voltaje al aproximarse a dicho valor de densidad de corriente. Sin embargo, obviando esta parte final de la curva de la Figura I-21, el comportamiento inicial de la curva obtenida, debido a las pérdidas de activación, y la caída lineal que experimenta el voltaje en valores medios de densidad de corriente, sí que se asemeja al comportamiento real de una pila de combustible tipo SOFC.



# ANÁLISIS IMPACTO AMBIENTAL

El análisis del impacto ambiental de este trabajo de fin de grado puede dividirse en dos partes, dependiendo del punto de vista desde el cual se tenga en cuenta este impacto.

## Estudio del impacto generado por la comercialización de la pila

Si los muchos ensayos y experimentos futuros que aún le quedan a la pila SOFC que desea construir el IREC ofrecen resultados positivos, este dispositivo podría llegar a comercializarse.

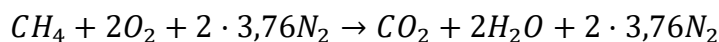
En el proyecto *REFER* se ha dado a la pila de combustible SOFC el papel de actuar como sistema auxiliar de suministro de energía eléctrica, es decir, una especie de sistema de alimentación ininterrumpida (SAI), que actúe cuando falla el resto de generadores disponibles. Sin embargo, el largo tiempo de la puesta en marcha de la pila, entendiéndose como su calentamiento hasta la temperatura de operación, hace que este generador no sea el idóneo en circunstancias donde se requiere una obtención de energía instantánea, a fin de evitar los efectos negativos de un posible corte repentino de energía.

Tal y como se ha comentado en el apartado 2.5 del Bloque II, el principal campo de aplicación de las pilas tipo SOFC se encuentra en la generación estacionaria de energía eléctrica, más concretamente en plantas de cogeneración, donde se puede aprovechar el calor generado por la pila para hacer funcionar turbinas de gas o bien para el suministro de calefacción o agua caliente. La cogeneración mediante pilas SOFC ha permitido, a día de hoy, incremental el rendimiento de estos sistemas hasta el 90%.

Si se toma el ejemplo de la planta eléctrica de Nikiski (250kW eléctricos), suponiendo que el hidrógeno que emplea procede de electrólisis, siendo la electricidad empleada para este proceso la originaria de superávits de tecnologías que emplean fuentes de energía renovable, puede calcularse el ahorro en emisiones de dióxido de carbono.

Una planta termoelectrónica de ciclo combinado, de 250kW de potencia eléctrica puede llegar a consumir 204.000 metros cúbicos de Gas Natural operando a plena potencia durante 4500h al año [57]. Si se considera que la composición media del Gas Natural fue de 90%  $CH_4$ ; 8%  $C_2H_6$ ; 2%  $N_2$  en volumen, puede obtenerse la emisión de partículas contaminantes mediante el análisis de las reacciones estequiométricas del metano y del etano.

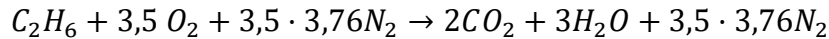
Para el metano:



Por cada 204.000  $m^3$  de GN:

$$\frac{1 m^3 de CO_2}{1 m^3 de CH_4} \cdot \frac{0,9 m^3 de CH_4}{1 m^3 de GN} \cdot 204.000 m^3 de GN = 183.600 m^3 de CO_2$$

Para el etano:



Por cada 204.000 m<sup>3</sup> de GN:

$$\frac{2 \text{ m}^3 \text{ de } CO_2}{1 \text{ m}^3 \text{ de } C_2H_6} \cdot \frac{0,08 \text{ m}^3 \text{ de } C_2H_6}{1 \text{ m}^3 \text{ de } GN} \cdot 204.000 \text{ m}^3 \text{ de } GN = 32.640 \text{ m}^3 \text{ de } CO_2$$

Por lo tanto, la planta termoeléctrica de ciclo combinado emitiría un total de 216.240 metros cúbicos de dióxido de carbono.

Conociendo que un kilomol de gas considerado ideal ocupa 22,4 metros cúbicos, es posible convertir las emisiones volumétricas obtenidas en emisiones másicas.

$$Emisiones = 216.240 \text{ m}^3 CO_2 \cdot \frac{1 \text{ kmol } CO_2}{22,4 \text{ m}^3 CO_2} \cdot \frac{44 \text{ kg } CO_2}{1 \text{ kmol } CO_2} = 424.757 \text{ kg } CO_2$$

Mediante el uso de la planta de Nikiski, que emplea pilas de combustible SOFC tubulares para generar electricidad, se pueden evitar la emisión de casi 425 toneladas de dióxido de carbono al aire, suponiendo como previamente se ha dicho, que el hidrógeno empleado provenga de métodos de obtención renovables.

### Estudio del impacto generado por la realización del trabajo

Debido a que el presente trabajo de fin de grado es de carácter teórico, el único impacto ambiental producido durante la elaboración del mismo es el relacionado con el uso del ordenador y el transporte del autor del proyecto.

Tomando un consumo medio de un ordenador como 100W y considerando las 600h que ha durado la elaboración del proyecto, el gasto en energía eléctrica equivale a 60 kWh. A partir del portal web de la Red Eléctrica de España (<https://demanda.ree.es/demanda.html>) es posible consultar los datos de demanda y generación de energía eléctrica en España. Tomando un día promedio (lunes 08/05/2017), a las 12h del mediodía, la demanda de potencia a la red es de 31.218 MW, y las emisiones de dióxido de carbono asociadas son de 6335 t/h. Con estos datos se puede calcular un factor de emisiones de CO<sub>2</sub> por cantidad de energía generada.

$$Factor \text{ de emisiones} = \frac{6335 \text{ t/h}}{31218 \text{ MW}} = 0,203 \frac{\text{t } CO_2}{\text{MWh}}$$

Por lo tanto, las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la realización de este trabajo ascienden a:

$$Emisiones \text{ del TFG} = 0,203 \frac{\text{t } CO_2}{\text{MWh}} \cdot 0,06 \text{ MWh} = 0,01218 \text{ t } CO_2 = 12,18 \text{ kg } CO_2$$

La elaboración de este trabajo de fin de grado ha implicado al autor del proyecto desplazarse desde su domicilio hasta el IRI en metro. La huella de carbono derivada de estos desplazamientos puede ser calculada mediante calculadoras de la huella de

carbono, fácilmente localizables en internet. Se decide utilizar la aplicación de *Terra.org* (<https://www.terra.org/calc/>), en la cual se llenan los siguientes campos:

transporte	Km. por trayecto	nº veces	cada...	Kg. CO2 al año
metro, tren, tranvia	10	10	semana	130,0
a pie			día	0
a pie			día	0
a pie			día	0
a pie			día	0
a pie			día	0
a pie			día	0
a pie			día	0

# 130,0 kilos

(0,1 toneladas) de CO<sub>2</sub> al año

Calcular
Reiniciar

Teniendo en cuenta que los desplazamientos hasta el IRI se han realizado entre del 15 de enero y el 15 de junio aproximadamente (6 meses), los 130 *kg de CO<sub>2</sub>* al año se convierten en 65.

Por lo tanto, el impacto ambiental total de la realización del trabajo teórico ha sido la emisión de 77,18 kilogramos de dióxido de carbono.





# PRESUPUESTO

A continuación se desglosa el coste total de la elaboración del estudio y modelización de la pila de combustible SOFC.

El presupuesto se compone de las siguientes partidas:

- 600 horas de trabajo de ingeniero junior.
- Ordenador de trabajo.\*
- Licencia de Matlab.\*\*
- Gastos de gestión y documentación.\*\*\*

Las partidas consideradas tienen los siguientes precios:

- Honorarios ingeniero junior: 25 €/hora
- Ordenador de trabajo: 1500 €
- Licencia Matlab: 500 €
- Gestión y documentación: 50 €

\* Debido a que el autor del trabajo de fin de grado ha sido el primer estudiante en participar en el proyecto *REFER*, se le ha tenido que proporcionar desde el *IRI* un ordenador de trabajo.

\*\* Considerando una licencia estándar de Matlab de 5.000 €, válida durante 5 años, el valor de esta licencia para el uso durante 6 meses (medio año) asciende a 500 €.

\*\*\* Gracias a las licencias que posee la UPC, el autor del trabajo no ha gastado dinero en la adquisición de literatura (libros, artículos académicos...), por lo que en los gastos de gestión y documentación solamente se incluyen los gastos de gestión del *IRI* por su incorporación al instituto y el material de papelería empleado durante la realización del trabajo.

En la siguiente tabla se efectúa el cálculo del presupuesto total:

CONCEPTO	UNIDADES (ud)	PRECIO UNITARIO (€/ud)	PRECIO TOTAL (€)
Ingeniería	600	25	15.000
Hardware	1	1500	1500
Software	1	500	500
Gestión y Doc.	1	50	50
TOTAL SIN I.V.A.			17.050,00
I.V.A. (21%)			3.580,50
<b>TOTAL</b>			<b>20.630,50</b>

El presupuesto total de la elaboración del estudio y modelización de la pila de combustible SOFC es de VEINTE MIL SEISCIENTOS TREINTA EUROS CON CINCUENTA CÉNTIMOS.

# CONCLUSIONES

## Sobre el modelo

En cuanto a la elaboración del sistema, se ha conseguido un modelo de parámetros concentrados capaz de reproducir el comportamiento térmico y electroquímico de una pila de combustible tipo SOFC. Las curvas de polarización obtenidas se asemejan a las obtenidas experimentalmente y el modelo reacciona de manera similar a la realidad ante cambios en su temperatura de operación o en la demanda de corriente.

En la simulación del modelo conjunto, se pueden apreciar dos modos de operación diferentes.

El primer modo es el de calentamiento, donde la pila, gracias a la acción del horno, es capaz de calentarse hasta la temperatura de operación, fijada por el IREC en 750°C. A falta de datos en referencia a la adiabaticidad del horno, el coeficiente de pérdidas tomado es bajo ( $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) pensando en la aplicación comercial de la pila, donde su objetivo es operar dentro de un recipiente casi adiabático. No se ha puesto mucho ímpetu en la elaboración del controlador del horno, ya que el propio horno usado en el laboratorio incorpora su propio controlador. El objetivo de llevar la pila desde temperatura ambiente hasta temperatura de operación se cumple con creces mediante la simple implementación de un controlador proporcional.

El segundo modo es el de operación estacionaria, que empieza una vez la pila de combustible ha llegado a la temperatura deseada. En ese instante, empieza la circulación de fluidos a través de la pila, y seguidamente se le pide un valor de corriente a obtener. El controlador empleado en esta segunda fase resulta más crítico que el del horno, y se ha modelado con más empeño. Al ser un controlador proporcional-integral que debe permanecer apagado durante el modo de calentamiento de la pila, donde no hay circulación de fluidos, se emplea la técnica *Bumpless Transfer* con el objetivo de eliminar el error integral acumulado, e impedir que, al activar el controlador, los valores del caudal de aire se disparen.

Los resultados obtenidos del modelo muestran como la pila es capaz de trabajar dentro de un rango de intensidades demandadas. Por debajo de una demanda de 20 A, siendo el área activa de cada celda de  $50 \text{ cm}^2$ , el caudal de aire que debe suministrarse a la pila para mantener el balance térmico a cero es demasiado bajo, ya que la relación entre el oxígeno introducido a la pila y el que reacciona desciende de 2. En el caso de emplear un coeficiente de pérdidas del horno diferente, este límite inferior de 20 A se vería modificado. Cuantas menos pérdidas tenga el horno, a intensidades más bajas de podrá trabajar, ya que el caudal de aire podrá ser mayor, al tener una fuente de pérdidas térmicas menos.

## Sobre la estancia en el *IRI* y las pilas de combustible

En referencia a la estancia en el *Institut de Robòtica i Informàtica Industrial*, ha resultado ser una muy buena experiencia, ya que me ha permitido adentrarme en un campo desconocido para mí, como era el de las pilas de combustible, rodeado de profesionales del sector, con muchos años de experiencia.

Como se ha podido comprobar a lo largo del trabajo, el mundo de las pilas de combustible es un organismo enorme, ya sea por los diferentes tipos que existen o por las múltiples aplicaciones que pueden desarrollar. Si se hiciera un esfuerzo económico para potenciar la infraestructura del hidrógeno (obtención, transporte y almacenamiento), tal y como se hizo con el petróleo o el gas natural, este vector energético podría substituir a todos y cada uno de los combustibles fósiles y nucleares empleados a día de hoy.

Las grandes centrales generadoras de energía podrían ser substituidas por grandes sistemas de pilas de combustible, que apoyadas por el resto de tecnologías de obtención de energía renovable, constituirían un nuevo modelo de mix energético. Sin embargo, la transición energética hacia las energías renovables debe servir, aparte de reducir la emisión de gases contaminantes y el agotamiento de los recursos de la Tierra, para descentralizar la producción energética, dejando atrás el modelo de grandes plantas de generación que distribuyen su energía a miles de kilómetros de distancia para adoptar un modelo que permita la generación de energía eléctrica (y térmica) a nivel local. En este sentido las pilas de combustibles pueden jugar un papel muy importante, ya que podrían ser utilizadas como generadores de electricidad y calor en edificios o industrias, alimentadas por el hidrógeno procedente de la electrólisis mediante superávits de producción eléctrica de una red local de producción renovable.

Las pilas de combustible y el hidrógeno pueden constituir también una alternativa a la movilidad. Como se ha comentado anteriormente, existen ya en la actualidad modelos de coches, autobuses, barcos e incluso trenes eléctricos alimentados gracias a pilas de combustible. El uso de las pilas de combustible en aplicaciones móviles no exime la implementación de baterías, pero el uso del dispositivo de conversión electroquímica permite alargar la autonomía de estos vehículos.

Con un cambio o adaptación en las infraestructuras, el uso del hidrógeno para satisfacer nuestras necesidades será una realidad.

# BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

---

## 1.- Libros

- [1] EG&G Technical Services, Inc. "Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)", U.S. Department of Energy, November 2004.
- [2] VLADIMIR S. BAGOTSKY. "Fuel Cells: Problems and Solutions", Second Edition, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, 2012.
- [3] LARMINIE, J., DICKS, A. "Fuel Cell Systems Explained", Second Edition, John Wiley and sons, 2003.
- [4] SUBHASH C SINGHAL, KEVIN KENDALL. "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications.", Elsevier, 2003.
- [5] I. PILATOWSKY, R.J. ROMERO, C.A. ISAZA, S.A. GAMBOA, P.J. SEBASTIAN, W. RIVERA. "Cogeneration Fuel Cell-Sorption Air Conditioning Systems", Springer, 2011.
- [6] R. BOVE, S. UBERTINI. "Modelling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques", Springer 2008.
- [7] KLAUS-DIETER KREUER. "Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology", Springer 2012.
- [8] N. SAMMES. "Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization", Springer, 2006.
- [9] LLORCA, J. "El hidrógeno y nuestro futuro energético". Universitat Politècnica de Catalunya, 2010. Disponible a: <<http://hdl.handle.net/2099.3/36579>>. ISBN 9788498804287.
- [10] WILLIAM D. CALLISTER, JR. "Introducción a la ciencia y ingeniería de los materiales 2", John Wiley & Sons, 1996. Versión española por: Dr. Pere Molera Solà y Dr. Marc J. Anglada Gomila, Ed. Reverté, 2010.
- [11] SANS, R., PULLA, E. "La Transició Energètica del Segle XXI: El col·lapse és evitable", Octaedro, 2013.
- [12] A.J. APPLEBY, F.R. FOULKES, "Fuel Cell Handbook". Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

## 2.- Tesis doctorales

[13] JAY TAWEE PUKRUSHPAN, "Modelling and control of fuel cell systems and fuel processors". Doctoral tesis. The University of Michigan, Michigan, USA, 2003.

[14] IVAN REXED, "Applications for Molten Carbonate Fuel Cells". Doctoral tesis. KTH Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering. Stockholm, Sweden, 2014.

## 3.- Artículos académicos

[15] KARL KORDESCH, VIKTOR HACKER, JOSEF GSELLMANN, MARTIN CIFRAIN, GOTTFRIED FALESCHINI, PETER ENZINGER, MARKUS ORTNER, MICHAEL MUHR, ROBERT R. ARONSON, "Alkaline fuel cells applications". Journal of Power Sources, March 2000.

[16] JUNG-HO WEE, "Applications of proton Exchange membrane fuel cells systems". Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 2006.

[17] NIGEL SAMMES, ROBERTO BOVE, KNUT STAHL, "Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications". Elsevier Ltd, 2005.

[18] LESLIE EUDY, MATTHEW POST, MATTHEW JEFFERS, "Fuel Cell Buses in U.S Transit Fleets: Current Status 2016". National Renewable Energy Laboratory (NREL), Denver, Colorado, USA, 2016.

[19] A.K. SAHA, S. CHOWDHURY, S.P. CHOWDHURY, Y.H. SONG, "Application of solid-oxide fuel cell in distributed power generation", VIT University, School of Electrical Engineering, India, 2007.

[20] TVVS LAKSHMI, P. GEETHANJALI, KRISHNA PRASAD S., "Mathematical modelling of solid oxide fuel cell using Matlab/Simulink", VIT University, School of Electrical Engineering, VIT University, India, 2013.

[21] CAISHENG WANG, M. HASHEM NEHRIR, "A physically based dynamic model for solid oxide fuel cells", Montana State University, Montana, USA, 2007.

[22] VINOD M. JANARDHANAN, OLAF DEUTSCHMANN, "Modeling of Solid-Oxide Fuel Cells". University of Karlsruhe, Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry, Karlsruhe, Germany, 2007.

[23] LUNING XU, LI HAN, ZUOMIN DONG, "Modeling and Simulation of Anode supported Planar Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell for Integrated Gasification". International Conference on Power System Technology, 2010.

[24] DEBANGSU BHATTACHARYYA, RAGHUNATHAN RENGASWAMY, "A Review of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) Dynamic Models". Clarkson University, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Potsdam, New York, USA, 2009.

[25] DEZHI XU, BIN JIANG, FEI LIU, "Improved data driven model free adaptive constrained control for a solid oxide fuel cell". IET Journal, 2016.

[26] JAY T. PUKRUSHPAN; HUEI PENG; ANNA G. STEFANOPOULOU, "Control-Oriented Modelling and Analysis for Automotive Fuel Cell Systems". University of Michigan, Department of Mechanical Engineering, Michigan, USA. Journal of Dynamic Systems Measurement and Control, 2004.

[27] Y. ZHU, K. TOMSOVIC, "Development of models for analyzing the load-following performance of microturbines and fuel cells", Electric Power Systems Research, 62, 2002, 1-11.

[28] ABRAHAM GEBREGERGIS, PRAGASEN PILLAY, DEBANGSU BHATTACHARYYA, RAGHUNATHAN RENGASWENY, "Solid Oxide Fuel Cell Modeling", Transactions on industrial electronics, vol. 56, no. 1, january 2009.

[29] COMSOL MULTIPHYSICS 5.2a, "Current Density Distribution in a Solid Oxide Fuel Cell".

[58] ZHONGGANG ZHANG, JINGFENG CHEN, DANTING YUE, GUOGANG YANG, SHUANG YE, CHANGRONG HE, WEIGUO WANG, JINLIANG YUAN, NAIBAO HUANG. "Three-Dimensional CFD Modeling of Transport Phenomena in a Cross-Flow Anode-Supported Planar SOFC", Journal Energies 2014, 7, 80-98.

#### 4.- Páginas Web

Las páginas web expuestas a continuación han sido consultadas durante la realización de este trabajo de final de grado, es decir, entre noviembre de 2016 y junio de 2017.

[30] [www.fzjuelich.de/portal/EN/Research/EnergyEnvironment/Fuelcells](http://www.fzjuelich.de/portal/EN/Research/EnergyEnvironment/Fuelcells)

[31] [http://www.zinc.org.in/zn\\_battery\\_overview](http://www.zinc.org.in/zn_battery_overview)

[32] <https://vctrac.es/>

[33] <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/>

[34] <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/el-calor-latente>

[35] <http://insideevs.com/toyota-mirai-fuel-cell-sedan-priced-at-57500-specs-videos/>

[36] <http://www.popsci.com/how-hydrogen-vehicles-work>

[37] <http://insideevs.com/first-honda-clarity-fuel-cell-cars-delivered-in-california-next-up-an-all-electric-and-phev-clarity/>

[38] [http://www.wikiwand.com/en/Phosphoric\\_acid\\_fuel\\_cell](http://www.wikiwand.com/en/Phosphoric_acid_fuel_cell)

[39] <http://www.powerengineeringint.com/articles/2001/08/siemens-westinghouse-to-provide-a-250-kw-solid-oxide-fuel-cell-system-to-bp-in-alaska.html>



- [40] <http://nissannews.com/en-US/nissan/usa/releases/nissan-unveils-world-s-first-solid-oxide-fuel-cell-vehicle>
- [41] [http://www.coopservi.es/documentacion/index\\_htm\\_files/Seguridad.pdf](http://www.coopservi.es/documentacion/index_htm_files/Seguridad.pdf)
- [42] <https://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/.../Tercera ponencia.pdf>
- [43] [http://www.aeh2.org/index.php?option=com\\_content&view=category&layout=blog&id=44&Itemid=41&lang=esç](http://www.aeh2.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=44&Itemid=41&lang=esç)
- [44] <http://www.pilasde.com/tecnologia-del-hidrogeno/almacenamientgo-h2>
- [45] <http://apilados.com/blog/3-metodos-almacenamiento-hidrogeno/>
- [46] <http://catalunya2020.gencat.cat/ca/estrategies/ris3cat/>
- [47] <https://intranet.iri.upc.edu/project/176>
- [48] [http://www.iri.upc.edu/research/automatic\\_control\\_projects](http://www.iri.upc.edu/research/automatic_control_projects)
- [49] <https://es.mathworks.com/help/physmod/sps/examples/solid-oxide-fuel-cell-connected-to-three-phase-electrical-power-system.html?requestedDomain=www.mathworks.com>
- [50] [http://www.peacesoftware.de/einigewerte/calc\\_luft.php5](http://www.peacesoftware.de/einigewerte/calc_luft.php5)
- [51] [https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=6&ved=0ahUKEwjcv6CXso\\_TAhVh2oMKHe0fARQQFghDMAU&url=http%3A%2F%2Fninovala.itu.edu.tr%2Ftr%2Fdersler%2Fucak-uzay-fakultesi%2F965%2Fucak-421%2Fekaynaklar%3Fg96162&usq=AFQjCNHA7hmRbB2LVI-QesBk](https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=6&ved=0ahUKEwjcv6CXso_TAhVh2oMKHe0fARQQFghDMAU&url=http%3A%2F%2Fninovala.itu.edu.tr%2Ftr%2Fdersler%2Fucak-uzay-fakultesi%2F965%2Fucak-421%2Fekaynaklar%3Fg96162&usq=AFQjCNHA7hmRbB2LVI-QesBk)
- [52] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7727379&Type=JANAFG&Plot=on>
- [53] [http://www.drjez.com/uco/ChemTools/Chem\\_Tools.htm](http://www.drjez.com/uco/ChemTools/Chem_Tools.htm)

## 5.- Apuntes

- [54] Almacenamiento de Energía, Unidad 1: Baterías Electroquímicas. Grado en Ingeniería de la Energía, EUETIB, UPC. Curso 2015-2016.
- [55] Recursos Energéticos, Unidades 2, 3 y 4: Petróleo, Gas Natural y Carbón Mineral. Grado en Ingeniería de la Energía, EUETIB, UPC. Curso 2015-2016.
- [56] Control de Sistemas Energéticos, Parte I, Grado en Ingeniería de la Energía, EUETIB, UPC. Curso 2015-2016.
- [57] Generación Termofluidodinámica II, Unidad 2: Centrales de ciclo combinado. Grado en Ingeniería de la Energía, EUETIB, UPC. Curso 2015-2016.

# APÉNDICES

## 1.- APÉNDICE I

Cálculo de la variación de la energía libre de Gibbs de formación del agua a 750°C de temperatura.

Datos conocidos:

- $T_o = 298,15 \text{ K}$
- $T = 1023,15 \text{ K}$

Datos extraídos de tablas termodinámicas:

- $\bar{h}_{f_{T_o}}(H_2O \text{ vapor}) = -241827 \frac{J}{mol}$
- $\bar{h}_{f_{T_o}}(H_2) = 0$
- $\bar{h}_{f_{T_o}}(O_2) = 0$
- $\bar{s}_{T_o}(H_2O \text{ vapor}) = 188,83 \frac{J}{mol \cdot K}$
- $\bar{s}_{T_o}(H_2) = 130,59 \frac{J}{mol \cdot K}$
- $\bar{s}_{T_o}(O_2) = 204,14 \frac{J}{mol \cdot K}$

Se procede a calcular  $\bar{h}_f$  y  $\bar{s}$  para el agua, el oxígeno y el hidrógeno, a partir de las ecuaciones I-6 y I-7.

$$\bar{h}_f = \bar{h}_{f_{T_o}} + \int_{T_o}^T \bar{C}_p \, dT \quad (I-6)$$

$$\bar{s} = \bar{s}_{T_o} + \int_{T_o}^T \frac{1}{T} \bar{C}_p \, dT \quad (I-7)$$

Y calculando las capacidades caloríficas de cada especie a partir de las ecuaciones I-8, I-9 y I-10.

Se obtiene para el vapor de agua:

$$\bar{h}_f(H_2O) = \bar{h}_{f_{T_o}}(H_2O \text{ vapor}) + \int_{T_o}^T \bar{C}_p(H_2O) \, dT =$$

$$\begin{aligned}
&= -241827 + \int_{298,15}^{1023,15} 143,05 - 58,04 \cdot T^{0,25} + 8,2751 \cdot T^{0,5} - 0,036989 \cdot T \, dT = \\
&= -241827 + \left[ 5,51673 \cdot T^{\frac{3}{2}} - 46,432 \cdot T^{\frac{5}{4}} - 0,0184945 \cdot T^2 + 143,05 \cdot T \right]_{298,15}^{1023,15} = \\
&= -241827 + 26982,47 = \mathbf{-214844,53 \frac{J}{mol}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{s}(H_2O) &= \bar{s}_{T_o}(H_2O \text{ vapor}) + \int_{T_o}^T \frac{1}{T} \overline{Cp(H_2O)} \, dT = \\
&= 188,83 + \int_{298,15}^{1023,15} \frac{1}{T} \cdot (143,05 - 58,04 \cdot T^{0,25} + 8,2751 \cdot T^{0,5} - 0,036989 \cdot T) \, dT = \\
&= 188,83 + \left[ -0,036989 \cdot T + 16,5502 \cdot T^{\frac{1}{2}} - 232,16 \cdot T^{\frac{1}{4}} + 143,05 \cdot \ln(T) \right]_{298,15}^{1023,15} \\
&= 188,83 + 44,87 = \mathbf{233,7 \frac{J}{mol \cdot K}}
\end{aligned}$$

Se obtiene para el oxígeno:

$$\begin{aligned}
\bar{h}_f(O_2) &= \bar{h}_{f_{T_o}}(O_2) + \int_{T_o}^T \overline{Cp(O_2)} \, dT = \\
&= 0 + \int_{298,15}^{1023,15} 37,432 + 2,0102 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,5} - 178570 \cdot T^{-1,5} + 2368800 \cdot T^{-2} \, dT = \\
&= 0 + \left[ 8,0408 \cdot 10^{-6} \cdot T^{\frac{5}{2}} + 37,432 \cdot T + 357140 \cdot T^{-\frac{1}{2}} - 2368800 \cdot T^{-1} \right]_{298,15}^{1023,15} = \\
&= 0 + 23506,79 = \mathbf{23506,79 \frac{J}{mol}}
\end{aligned}$$

$$\bar{s}(O_2) = \bar{s}_{T_o}(O_2) + \int_{T_o}^T \frac{1}{T} \overline{Cp(O_2)} \, dT =$$

$$\begin{aligned}
 &= 205,14 + \int_{298,15}^{1023,15} \frac{1}{T} \cdot (37,432 + 2,0102 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,5} - 178570 \cdot T^{-1,5} + 2368800 \cdot T^{-2}) dT = \\
 &= 205,14 \\
 &\quad + \left[ 1,34013 \cdot 10^{-5} \cdot T^{\frac{3}{2}} + 119047 \cdot T^{-\frac{3}{2}} - 1,1844 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \right. \\
 &\quad - 7,14167 \cdot 10^{-20} \cdot T - 7,8844 \cdot 10^{-17} \cdot T^{\frac{1}{2}} - 4,54747 \cdot 10^{-13} \cdot T^{-\frac{1}{2}} \\
 &\quad \left. - 3,63798 \cdot 10^{-12} \cdot T^{-1} + 74,864 \cdot \ln\left(T^{\frac{1}{2}}\right) \right]_{298,15}^{1023,15} = \\
 &= 205,14 + 39,23 = \mathbf{243,37} \frac{J}{mol \cdot K}
 \end{aligned}$$

Y se obtiene para el hidrógeno:

$$\begin{aligned}
 \bar{h}_f(H_2) &= \bar{h}_{f_{T_o}}(H_2) + \int_{T_o}^T \overline{Cp}(H_2) dT = \\
 &= 0 + \int_{298,15}^{1023,15} 56,505 - 22222,6 \cdot T^{-0,75} + 116500 \cdot T^{-1} - 560700 \cdot T^{-1,5} dT = \\
 &= 0 + \left[ 56,505 \cdot T + 88890,4 \cdot T^{\frac{1}{4}} + 1121400 \cdot T^{-\frac{1}{2}} + 116500 \cdot \ln(T) \right]_{298,15}^{1023,15} = \\
 &= 0 + 21365,52 = \mathbf{21365,52} \frac{J}{mol} \\
 \bar{s}(H_2) &= \bar{s}_{T_o}(H_2) + \int_{T_o}^T \frac{1}{T} \overline{Cp}(H_2) dT = \\
 &= 130,59 + \int_{298,15}^{1023,15} \frac{1}{T} \cdot (56,505 - 22222,6 \cdot T^{-0,75} + 116500 \cdot T^{-1} - 560700 \cdot T^{-1,5}) dT = \\
 &= 130,59 + \left[ 29630,1 \cdot T^{-\frac{3}{4}} + 373800 \cdot T^{-\frac{3}{2}} - 116500 \cdot T^{-1} + 56,505 \cdot \ln(T) \right]_{298,15}^{1023,15} = \\
 &= 130,59 + 36,19 = \mathbf{166,78} \frac{J}{mol \cdot K}
 \end{aligned}$$

Finalmente, se realiza el balance de entalpías y entropías según las ecuaciones II-4 y II-5, y se calcula la variación en la energía libre de Gibbs de formación del agua a partir de la ecuación II-3:

$$\Delta \bar{h}_f = (\bar{h}_f)_{H_2O} - (\bar{h}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{h}_f)_{O_2} \quad (\text{II-4})$$

$$\Delta \bar{s} = (\bar{s})_{H_2O} - (\bar{s})_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{s})_{O_2} \quad (\text{II-5})$$

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T \Delta \bar{s} \quad (\text{II-3})$$

Se obtiene:

$$\Delta \bar{h}_f = -214844,53 - 21365,62 - \frac{1}{2} \cdot 23506,79 = -247963,44 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta \bar{s} = 233,7 - 166,78 - \frac{1}{2} \cdot 243,37 = -54,77 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta \bar{g}_f = -247963,44 - 1023,15 \cdot (-54,77) = -191926,99 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta \bar{g}_f = -191,927 \frac{kJ}{mol}$$

## 2.- APÉNDICE II

Valores obtenidos en la simulación del modelo denominado S6, comentado en el apartado 2.1 del Bloque III del trabajo.

D. de Corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voltaje de Nernst [V]	Pérdidas Activación [V]	Pérdidas Concentración [V]	Pérdidas Óhmicas [V]	Voltaje Útil [V]
57,333	0,984	1,7923E-13	0,0069	0,0201	0,9571
58,000	0,9846	0,00055	0,007	0,0203	0,9573
58,667	0,9845	0,0011	0,0071	0,0205	0,9558
59,333	0,9839	0,003	0,0072	0,0208	0,953
60,000	0,9834	0,0049	0,0073	0,021	0,9502
63,333	0,9806	0,0141	0,0077	0,0222	0,9367
66,667	0,9784	0,0220	0,0082	0,0233	0,9249
100,000	0,9577	0,0906	0,0128	0,0350	0,8193
133,333	0,9429	0,1392	0,0178	0,0467	0,7392
166,667	0,9315	0,1770	0,0234	0,0583	0,6728
200,000	0,9221	0,2078	0,0298	0,0700	0,6145
233,333	0,9141	0,2339	0,037	0,0817	0,5615
266,667	0,9071	0,2565	0,0456	0,0933	0,5117
300,000	0,9010	0,2764	0,0558	0,1050	0,4638
333,333	0,8951	0,2949	0,0684	0,1167	0,4151
366,667	0,8901	0,3111	0,0856	0,1283	0,3651
400,000	0,8855	0,3258	0,1114	0,1400	0,3083
406,667	0,8847	0,3286	0,1186	0,1423	0,2952
413,333	0,8838	0,3313	0,1272	0,1447	0,2806
420,000	0,8829	0,3340	0,1374	0,1470	0,2645
426,667	0,8821	0,3367	0,15	0,1493	0,2461
433,333	0,8813	0,3393	0,1672	0,1517	0,2231
440,000	0,8805	0,3419	0,193	0,1540	0,1916
443,333	0,880	0,343	0,2136	0,155	0,1681
446,667	0,880	0,345	0,2488	0,156	0,1301
447,333	0,880	0,345	0,26	0,157	0,1183
448,000	0,880	0,345	0,2746	0,156	0,1039
448,667	0,880	0,345	0,2952	0,157	0,0821
449,333	0,879	0,346	0,3304	0,157	0,0462
449,667	0,879	0,346	0,3654	0,157	0,0109

### 3.- APÉNDICE III

Valores obtenidos en la simulación del modelo denominado S9, comentado en el apartado 2.2 del Bloque III del trabajo.

D. Corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_o$ del cátodo [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voltaje de Nernst [V]	Pérdidas Activación [V]	Pérdidas Concentr. [V]	Pérdidas Óhmicas [V]	Voltaje Útil [V]
0		1,0931	0	0	1,0931	1,0931
20	187,3025	1,0862	0,0024	0,0033	1,0805	1,0805
80	186,8899	1,0698	0,0094	0,0132	1,0472	1,0472
140	186,473	1,0573	0,0165	0,0231	1,0177	1,0177
260	185,6259	1,0382	0,0248	0,0429	0,9705	0,9705
280	185,483	1,0355	0,0303	0,0462	0,959	0,959
300	185,3395	1,0329	0,0354	0,0495	0,948	0,948
320	185,1955	1,0304	0,0402	0,0528	0,9374	0,9374
340	185,051	1,028	0,0447	0,0561	0,9272	0,9272
360	184,906	1,0256	0,0489	0,0594	0,9173	0,9173
380	184,7604	1,0234	0,053	0,0627	0,9077	0,9077
440	184,3206	1,0169	0,0639	0,0726	0,8804	0,8804
500	183,8758	1,0109	0,0735	0,0825	0,8549	0,8549
560	183,4261	1,0053	0,082	0,0924	0,8309	0,8309
620	182,9712	0,9999	0,0897	0,1023	0,8079	0,8079
680	182,5112	0,9948	0,0966	0,1122	0,786	0,786
740	182,0458	0,9899	0,103	0,1221	0,7648	0,7648
800	181,575	0,9851	0,1089	0,132	0,7442	0,7442
860	181,0987	0,9805	0,1144	0,1419	0,7242	0,7242
920	180,6166	0,9759	0,1196	0,1518	0,7045	0,7045
980	180,1288	0,9714	0,1244	0,1617	0,6853	0,6853
1040	179,6462	0,967	0,129	0,1716	0,6664	0,6664
1100	179,2048	0,9626	0,1333	0,1815	0,6478	0,6478
1160	178,8176	0,9581	0,1374	0,1914	0,6293	0,6293
1220	178,1857	0,9537	0,1413	0,2013	0,6111	0,6111
1280	177,6664	0,9493	0,1451	0,2112	0,593	0,593
1340	177,1404	0,9448	0,1487	0,2211	0,575	0,575
1400	176,6075	0,9403	0,1521	0,231	0,5572	0,5572
1460	176,0675	0,9357	0,1554	0,2409	0,5394	0,5394
1520	175,5203	0,9309	0,1586	0,2508	0,5215	0,5215

Nótese como los valores entre 140 y 260  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  no han sido tenidos en cuenta para la elaboración de la curva, ya que es en esa zona donde se produce la transición entre las dos fórmulas empleadas para el cálculo de las pérdidas por activación. Por culpa de la mala adaptación entre ambas ecuaciones en los puntos cercanos a  $i > i_o$ , los valores obtenidos se desestiman, repercutiendo en el valor del voltaje útil proporcionado por la pila.

#### 4.- APÉNDICE IV

La determinación de la curva experimental de las pérdidas por activación de los datos enviados por el IREC en febrero de 2017 se realiza gracias al conocimiento del voltaje de Nernst, las pérdidas óhmicas y el voltaje útil ofrecido por la pila.

$$\eta_{act} = V_{Nernst} - V_{\text{útil}} - \eta_{ohm}$$

El voltaje de Nernst se obtiene simulando el modelo, ya que la determinación de este voltaje es independiente al valor de las pérdidas por activación.

Las pérdidas óhmicas tampoco dependen de las pérdidas por activación, y puede obtenerse su valor a cada punto de densidad de corriente, gracias a la relación  $ASR \cdot i$ .

Finalmente, el voltaje útil ofrecido por la pila ( $V_{FC}$ ) puede obtenerse a partir de la curva de polarización procedente del IREC.

A continuación se muestran los valores empleados para la construcción de la curva experimental de las pérdidas por activación:

Curva polarización IREC		Simulación	Valor ASR	Balance de V
D. de corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voltaje Útil [V]	Voltaje Nernst [V]	Pérdidas Óhmicas [V]	Pérdidas Activación [V]
0	1,09	1,09	0	0
100	1,03	1,0653	0,0165	0,0188
200	0,98	1,047	0,033	0,034
300	0,935	1,0329	0,0495	0,0484
400	0,895	1,0212	0,066	0,0602
500	0,855	1,0109	0,0825	0,0734
600	0,82	1,0017	0,099	0,0827
700	0,785	0,9932	0,1155	0,0927
800	0,75	0,9851	0,132	0,1031
900	0,72	0,9774	0,1485	0,1089
1000	0,685	0,9699	0,165	0,1199
1100	0,655	0,9626	0,1815	0,1261
1200	0,625	0,9552	0,198	0,1322
1300	0,595	0,9478	0,2145	0,1383



## 5.- APÉNDICE V

Valores obtenidos en la simulación del modelo denominado S10, junto con los valores de las presiones en cada uno de los volúmenes, comentados en el apartado 3.8 del Bloque III del trabajo.

$$T = 923K$$

D. de Corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_o$ del cátodo [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voltaje de Nernst [V]	Pérdidas Activación [V]	Pérdidas Óhmicas [V]	Voltaje Útil [V]
0	47,137	1,0834	0	0	1,0834
20	47,1026	1,0772	0,014	0,0033	1,0599
80	46,9989	1,0625	0,0512	0,0132	0,9981
140	46,894	1,0512	0,0789	0,0231	0,9492
200	46,7881	1,0419	0,0996	0,033	0,9093
260	46,681	1,0339	0,1159	0,0429	0,8751
320	46,5728	1,0269	0,1291	0,0528	0,845
380	46,4633	1,0206	0,1403	0,0627	0,8176
440	46,3527	1,0147	0,1499	0,0726	0,7922
500	46,2409	1,0093	0,1584	0,0825	0,7684
560	46,1278	1,0042	0,1659	0,0924	0,7459
620	46,0134	0,9994	0,1727	0,1023	0,7244
680	45,8977	0,9948	0,179	0,1122	0,7036
740	45,7807	0,9904	0,1847	0,1221	0,6836
800	45,6623	0,986	0,19	0,132	0,664
860	45,5425	0,9818	0,1949	0,1419	0,645
920	45,4213	0,9777	0,1996	0,1518	0,6263
980	45,2986	0,9737	0,2039	0,1617	0,6081
1040	45,1867	0,9697	0,208	0,1716	0,5901
1100	45,0704	0,9657	0,2119	0,1815	0,5723
1160	44,9431	0,9617	0,2156	0,1914	0,5547
1220	44,8518	0,9577	0,2191	0,2013	0,5373
1280	44,721	0,9537	0,2224	0,2112	0,5201
1340	44,5886	0,9497	0,2256	0,2211	0,503
1400	44,4544	0,9456	0,2287	0,231	0,4859

$T = 973K$

D. de Corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_o$ del cátodo [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voltaje de Nernst [V]	Pérdidas Activación [V]	Pérdidas Óhmicas [V]	Voltaje Útil [V]
0	105,2759	1,0882	0	0	1,0882
20	105,1992	1,0817	0,0066	0,0033	1,0718
80	104,9675	1,0662	0,026	0,0132	1,027
140	104,7333	1,0542	0,0438	0,0231	0,9873
200	104,4967	1,0445	0,0594	0,033	0,9521
260	104,2576	1,0361	0,0731	0,0429	0,9201
320	104,0158	1,0287	0,0849	0,0528	0,891
380	103,7715	1,022	0,0954	0,0627	0,8639
440	103,5244	1,0158	0,1047	0,0726	0,8385
500	103,2746	1,0101	0,113	0,0825	0,8146
560	103,022	1,0048	0,1205	0,0924	0,7919
620	102,7665	0,9997	0,1274	0,1023	0,77
680	102,5082	0,9948	0,1337	0,1122	0,7489
740	102,2468	0,9901	0,1396	0,1221	0,7284
800	101,9824	0,9856	0,145	0,132	0,7086
860	101,7148	0,9812	0,1501	0,1419	0,6892
920	101,4441	0,9768	0,1549	0,1518	0,6701
980	101,1701	0,9725	0,1594	0,1617	0,6514
1040	100,9015	0,9683	0,1637	0,1716	0,633
1100	100,7157	0,9641	0,1676	0,1815	0,615
1160	100,3687	0,9599	0,1715	0,1914	0,597
1220	100,0807	0,9557	0,1752	0,2013	0,5792
1280	99,789	0,9515	0,1787	0,2112	0,5616
1340	99,4936	0,9473	0,1821	0,2211	0,5441
1400	99,1943	0,9429	0,1853	0,231	0,5266

$$T = 1023K$$

D. de Corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_o$ del cátodo [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voltaje de Nernst [V]	Pérdidas Activación [V]	Pérdidas Óhmicas [V]	Voltaje Útil [V]
0	217,3623	1,0931	0	0	1,0931
20	217,204	1,0862	0,0034	0,0033	1,0795
80	216,7255	1,0698	0,0135	0,0132	1,0431
140	216,2421	1,0573	0,0234	0,0231	1,0108
200	215,7535	1,047	0,0329	0,033	0,9811
260	215,2598	1,0382	0,042	0,0429	0,9533
320	214,7606	1,0304	0,0506	0,0528	0,927
380	214,2561	1,0234	0,0587	0,0627	0,902
440	213,746	1,0169	0,0663	0,0726	0,878
500	213,23	1,0109	0,0733	0,0825	0,8551
560	212,7087	1,0053	0,08	0,0924	0,8329
620	212,1813	0,9999	0,0862	0,1023	0,8114
680	211,6478	0,9948	0,092	0,1122	0,7906
740	211,1081	0,9899	0,0975	0,1221	0,7703
800	210,5622	0,9851	0,1027	0,132	0,7504
860	210,0098	0,9805	0,1076	0,1419	0,731
920	209,4508	0,9759	0,1123	0,1518	0,7118
980	208,885	0,9714	0,1167	0,1617	0,693
1040	208,3647	0,967	0,1209	0,1716	0,6745
1100	207,7682	0,9626	0,1249	0,1815	0,6562
1160	207,3801	0,9581	0,1287	0,1914	0,638
1220	206,5829	0,9538	0,1325	0,2013	0,62
1280	205,9856	0,9493	0,136	0,2112	0,6021
1340	205,4846	0,9448	0,1394	0,2211	0,5843
1400	204,8663	0,9403	0,1427	0,231	0,5666

$$T = 1073K$$

D. de Corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_o$ del cátodo [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voltaje de Nernst [V]	Pérdidas Activación [V]	Pérdidas Óhmicas [V]	Voltaje Útil [V]
0	419,4654	1,0979	0	0	1,0979
20	419,1597	1,0907	0,0018	0,0033	1,0856
80	418,2365	1,0735	0,0074	0,0132	1,0529
140	417,3035	1,0604	0,0129	0,0231	1,0244
200	416,3607	1,0496	0,0183	0,033	0,9983
260	415,4078	1,0403	0,0237	0,0429	0,9737
320	414,4446	1,0322	0,0291	0,0528	0,9503
380	413,471	1,0248	0,0343	0,0627	0,9278
440	412,4866	1,018	0,0394	0,0726	0,906
500	411,4913	1,0117	0,0443	0,0825	0,8849
560	410,4848	1,0058	0,0492	0,0924	0,8642
620	409,4669	1,0002	0,0538	0,1023	0,8441
680	408,4374	0,9948	0,0584	0,1122	0,8242
740	407,396	0,9897	0,0628	0,1221	0,8048
800	406,3424	0,9847	0,0671	0,132	0,7856
860	405,2764	0,9798	0,0712	0,1419	0,7667
920	404,1976	0,975	0,0752	0,1518	0,748
980	403,1058	0,9703	0,079	0,1617	0,7296
1040	401,9509	0,9656	0,0828	0,1716	0,7112
1100	400,9693	0,961	0,0864	0,1815	0,6931
1160	399,9861	0,9564	0,0899	0,1914	0,6751
1220	399,0263	0,9518	0,0933	0,2013	0,6572
1280	397,5412	0,9471	0,0966	0,2112	0,6393
1340	396,3449	0,9424	0,0999	0,2211	0,6214
1400	395,466	0,9377	0,1029	0,231	0,6038

Presiones a  $T = 1023K$ 

Corriente [A]	D. de Corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	Presión Cátodo [bar]	Presión Ánodo [bar]	Presión I. Manifold [bar]	Presión O. Manifold [bar]
0	0	1,1497	1,0173	1,1697	1,0431
1	20	1,1495	1,0225	1,1695	1,0431
4	80	1,1492	1,0088	1,1692	1,043
7	140	1,149	1,0132	1,169	1,043
10	200	1,1486	1,0132	1,1687	1,0429
13	260	1,1483	1,016	1,1683	1,0428
16	320	1,148	1,0178	1,168	1,0427
19	380	1,1476	1,0223	1,1676	1,0427
22	440	1,1473	1,021	1,1673	1,0426
25	500	1,147	1,0152	1,167	1,0425
28	560	1,1466	1,0144	1,1666	1,0424
31	620	1,1463	1,02	1,1663	1,0424
34	680	1,1459	1,0165	1,1659	1,0423
37	740	1,1456	1,0169	1,1656	1,0422
40	800	1,1452	1,0144	1,1652	1,0421
43	860	1,1449	1,0148	1,1649	1,0421
46	920	1,1446	1,0176	1,1645	1,042
49	980	1,1442	1,0177	1,1642	1,0419
52	1040	1,1439	1,0178	1,1639	1,0419
55	1100	1,1434	1,0173	1,1636	1,0418
58	1160	1,1433	1,0176	1,1632	1,0417
61	1220	1,1428	1,0181	1,1629	1,0415
64	1280	1,1426	1,018	1,1625	1,0413
67	1340	1,1422	1,0183	1,1622	1,041
70	1400	1,1419	1,0181	1,1619	1,0407

## 6.- Apéndice VI

Valores obtenidos en la simulación del modelo denominado S12, comentado en el apartado 5.3 del Bloque III del trabajo.

D. de Corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voltaje de Nernst [V]	Pérdidas Activación [V]	Pérdidas Óhmicas [V]	Voltaje Útil [V]
0	0,9977	0	0	0,9977
20	0,9548	0,0037	0,0033	0,9478
80	0,953	0,0148	0,0132	0,925
140	0,9538	0,0253	0,0231	0,9054
200	0,955	0,035	0,033	0,887
260	0,9565	0,0437	0,0429	0,8699
320	0,958	0,0517	0,0528	0,8535
380	0,9595	0,0588	0,0627	0,838
440	0,961	0,0653	0,0726	0,8231
500	0,9624	0,0712	0,0825	0,8087
560	0,9639	0,0765	0,0924	0,795
620	0,9654	0,0813	0,1023	0,7818
680	0,9668	0,0858	0,1122	0,7688
740	0,9681	0,0899	0,1221	0,7561
800	0,9694	0,0937	0,132	0,7437
860	0,9707	0,0972	0,1419	0,7316
920	0,972	0,1005	0,1518	0,7197
980	0,9732	0,1036	0,1617	0,7079
1040	0,9744	0,1065	0,1716	0,6963
1100	0,9755	0,1092	0,1815	0,6848
1160	0,9766	0,1117	0,1914	0,6735
1200	0,9774	0,1133	0,198	0,6661



# Installation, Operation & Maintenance Instructions

1200°C - 1300°C Chamber Furnaces  
types ECF & AWF

This manual is for the guidance of operators of the above Lenton products and should be read before the furnace is connected to the electricity supply.

---

## CONTENTS

Section		page
1.0	Symbols & Warnings	2
2.0	Installation	3
3.0	Operation	5
4.0	Maintenance	7
5.0	Repairs & Replacements	8
6.0	Fault Analysis	11
7.0	Circuit Diagrams	12
8.0	Fuses & Power Settings	14
9.0	Specifications	16

---

**Manuals are supplied separately for the furnace controller  
(and overtemperature controller when fitted).**

Please read the controller manuals before operating the furnace.

## 9.0 SPECIFICATIONS

*Lenton reserves the right to change specifications without notice.*

### 9.1 Models Covered by this Manual

MODEL	Max. Temp. (°C)	Max. Power (kW)	Chamber Size (mm)			Approx. Capacity (l)	Net Weight (kg)
			H	W	D		
<i>Chamber furnaces heated by resistance wire embedded in refractory slabs.</i>							
ECF 12/4	1200°C	2	101	152	254	3.9	47
ECF 12/6	1200°C	2	127	152	305	5.9	58
ECF 12/10	1200°C	2.6	127	178	406	9.2	64
ECF 12/22	1200°C	5	203	228	454	21	125
ECF 12/30	1200°C	5	203	305	454	28	130
ECF 12/45	1200°C	6	305	305	454	42	130
<i>Chamber furnaces heated by resistance wire inserted in low thermal mass insulation.</i>							
AWF 12/5	1200°C	1.9	150	150	200	4.5	41
AWF 12/12	1200°C	2.75	200	200	300	12	54
AWF 12/25	1200°C	5.5	250	250	400	25	67
AWF 12/42	1200°C	8	305	305	450	42	117
AWF 13/5	1300°C	1.9	150	150	200	4.5	41
AWF 13/12	1300°C	2.75	200	200	300	12	54
AWF 13/25	1300°C	5.5	250	250	400	25	67
AWF 13/42	1300°C	8	305	305	450	42	117

### 9.2 Environment

The furnaces contain electrical parts and should be stored and used in indoor conditions as follows:

temperature: 5°C - 40°C  
relative humidity: maximum 80% up to 31°C decreasing linearly to 50% at 40°C

*For preventive maintenance, repair and calibration of all Furnace and Oven products, please contact:*

#### **Thermal Engineering Services**

**Telephone:** UK: 0845 3308035      Int: +44 1433 623335  
**Fax:** UK: 0845 3308036      Int: +44 1433 623336  
**Email:** service@thermalservice.com



LF02-1.17      13/04/15      ECF/AWF

**Lenton**  
**Parsons Lane, Hope**  
**Hope Valley**  
**S33 6BW**  
**Tel: (+44) (0) 1433 621515**  
**Fax: (+44) (0) 1433 623600**  
**Email: sales@lentonfurnaces.com**


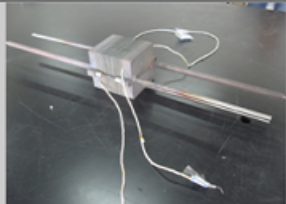
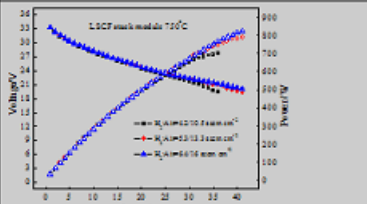


## SOFCMAN-ASC 30-cell Stack Module-700W

### ➤ SOFCMAN-ASC 30-cell Stack Module:

Cell type:	Anode-supported, NiO-YSZ/YSZ/ CGO /LSCF-CGO
Maximum output power:	800~1000W at 750°C
Operation power:	700~800W at 750°C, 0.70~0.75V
Degradation rate:	≤2%/1000h at 750°C, 0.70~0.75V, 60% Fuel Utilization
Thermal cycling:	Viable

### Product information

SOFCMAN-A-Stack-301 4.3kg;10cm×10cm×7.5cm	SOFCMAN-A-Stack-302 5.5kg;10cm×10cm×70cm	SOFCMAN-A-Stack: 750°C I-V curve
		

High Power Density

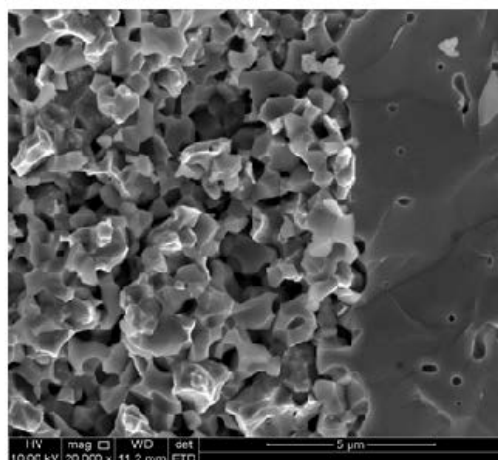
High Mechanical Strength

High Planarity

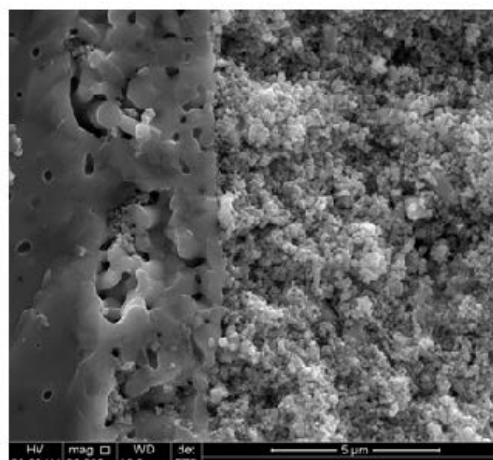
Customized Size & Shape



### (2) SEM Pictures



Transverse Cross Section SEM pictures of Anode and Electrolyte Layer of Anode-supported Cell



Transverse Cross Section SEM pictures of Electrolyte, GDC Diffusion Barrier Layer and Cathode of Anode-supported Cell

- Design and manufacture steel interconnects according customer's requirements
- Provide laser cutting and plasma coating
- Specifications:

- (1) etching area: etching area  $\leq 30\text{cm} \times 30\text{cm}$
- (2) thickness unlimited
- (3) plasma coating of LSM powders is available

**Specifications of standard interconnects:**

SUS430 with area of 10cm X 10cm



**Without spraying coatings**



**With spraying coatings**

Cell parameters	Values	Units
Area	10 x 10	cm
Cathode active area	65	cm <sup>2</sup>
Total thickness	0,5	mm
Thickness of anode diffusion layer	0,40	mm
Thickness of anode/cathode active layer	0,02-0,03	mm
Thickness of electrolyte	0,010-0,015	mm
Thickness of barrier layer	0,002-0,003	mm

Interconnect parameters	Values	Units
Area	10 x 10	cm
Total number of channels	46	
Channels area	87 x 87	mm <sup>2</sup>
Channel height	0,6	mm
Channel width	1,3	mm
Nervious width	0,6	mm
Heigh of interconnect	1,3	mm

Operation	Values	Units
H2 flow	8-15	L/min
Air flow	20-35	L/min
Gas pressure at the inlet	0,1-0,3	MPa
Load force	120	kg